

N° d'ordre : 46

THESE

PRESENTEE A

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT

Mention : Sciences Physiques

PAR

Roland MORANCHO

ETUDE DE COUCHES MINCES PREPAREES
PAR DEPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR
A PARTIR DU COMPOSE DE COORDINATION
TRIS (2,2'-BIPYRIDINE) TITANE (0) :
INTRODUCTION A L'ETUDE DE NOUVEAUX
MATERIAUX TRES DESORDONNES



Soutenue le 9 Juillet 1980 devant le Jury composé de

M. A. LATTES

Président

M.M. P. HAGENMULLER
Y. JEANNIN
F. DABOSI
J.J. EHRHARDT
G. CONSTANT

Membres

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

PRESIDENT D'HONNEUR

M. le Professeur ESCANDE
Membre de l'Institut

PRESIDENT

M. le Professeur MONTEL

VICE-PRESIDENTS

M. MARTY	Professeur
M. ENJALBERT	Professeur sans chaire
M. CONSTANT	Maître de Conférences
M. ANDRE	Maître Assistant

Directeur de l'E.N.S.A.T.
Directeur de l'E.N.S.C.T.
Directeur de l'E.N.S.E.E.I.H.T.
Directeur de l'I.G.C.

Monsieur le Professeur RAYNAUD
Monsieur le Professeur VOIGT
Monsieur le Professeur NOUGARO
Monsieur le Professeur GARDY

SECRETAIRE GENERAL

M. CRAMPES

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ESCANDE - Membre de l'Institut
M. DIEHL
M. DUPIN

PROFESSEURS

M. ANGELINO	Génie Chimique
M. BUGAREL	Génie Chimique
M. DAT	Mécanique
M. GARDY	Génie Chimique
M. GRUAT	Mécanique
M. HOFFMANN	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MARTY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MONTEL	Chimie Appliquée et Chimie des Matériaux
M. NOUGARO	Mécanique
M. THIRRIOT	Mécanique
M. VOIGT	Chimie Minérale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Melle BERDUCOU	Biologie et Biochimie Appliquées, Sciences Agronomiques
M. CALMON	Biologie et Biochimie Appliquées, Sciences Agronomiques
M. DABOSI	Chimie Appliquée et Chimie des Matériaux
M. ENJALBERT	Génie Chimique
M. FABRE	Mécanique
M. FALLOT	Biologie et Biochimie Appliquées, Sciences Agronomiques
M. GILOT	Chimie Appliquée et Chimie des Matériaux
M. LEFEUVRE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MATHIEU	Chimie Analytique Appliquée et Chimie des Matériaux
M. TRANNOY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TRUCHASSON	Mécanique

MAITRES DE CONFERENCES

M. ALBERTINI	Sciences Agronomiques
M. BAJON	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. BAUDRAND	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. BOURGEAT	Minéralogie, Géochimie, Pétrographie et Géologie Appliquée
M. BRUEL	Informatique fondamentale et appliquée
M. BUIS	Biologie et Physiologie végétale
M. CANDAU	Biologie et Biochimie Appliquée, Sciences Agronomiques
M. CONSTANT	Chimie minérale
M. COSTES	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. COUDERC	Génie Chimique
M. ECOCHARD	Biologie et Biochimie Appliquée, Sciences Agronomiques
M. FOCH	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. GASET	Chimie Organique Appliquée et Chimie des Matériaux
M. GOURDENNE	Chimie Physique
M. LABAT	Biologie et Biochimie Appliquée, Sciences Agronomiques
M. LENZI	Chimie Appliquée et Chimie des Matériaux
M. MASBERNAT	Mécanique
M. MATHEAU	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MORELIERE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TERRON	Zoologie et Ecologie

Liste établie le 24 janvier 1979

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie Minérale et Cristallochimie, associé au Centre National de la Recherche Scientifique, n° 263, de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, sous la direction de Monsieur le Professeur G. CONSTANT. Je suis conscient de tout ce que je dois à M. CONSTANT et je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance.

Je voudrais assurer Monsieur le Professeur A. LATTES, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse de ma sincère gratitude et je le remercie de l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de ma Thèse.

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER (Université de Bordeaux I) mes remerciements respectueux pour l'intérêt qu'il porte à cette Thèse, en acceptant de participer à cette commission d'examen.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur Y. JEANNIN (Université de Paris VI) pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Monsieur le Professeur F. DABOSI (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse) me fait également l'honneur d'examiner mes travaux, qu'il veuille trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je remercie Monsieur J.J. EHRHARDT (Laboratoire Maurice Letort de Nancy) pour sa participation à mon Jury de Thèse et de la grande part qu'il a prise dans la réalisation des analyses E.S.C.A.

Mes remerciements s'adressent également aux Laboratoires qui nous ont aidés dans ce travail :

- Le Laboratoire de Recherches sur les Interactions Gaz-Solides du C.N.R.S. et en particulier Messieurs J.J. EHRHARDT et M. ALNO pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour l'enregistrement et l'interprétation des spectres E.S.C.A.

- Le Département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse où les expériences de S.I.M.S. ont été réalisées par Monsieur ARMAND.

- Le Laboratoire de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse dans lequel les expériences de corrosion ont été effectuées par Monsieur J. A. PETIT et les clichés de diffraction des électrons par Monsieur B. PIERAGGI et Madame J. POUJARDIEU.

- Le Laboratoire de Contrôle de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse dirigé par Monsieur J.P. MILA où les teneurs en carbone ont été déterminées avec la collaboration de Monsieur R. LILLE et les analyses de gaz par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse avec celle de Monsieur A. REYNES. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma cordiale sympathie.

- Le Laboratoire de Chimie Organique et d'Agrochimie de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse dirigé par Monsieur le Professeur A. GASET où les expériences de catalyse ont été effectuées par Monsieur G. VILAIN.

Le Centre d'Etude et de Recherches de Toulouse, en particulier Monsieur CHOUROT qui a eu l'amabilité de prendre en charge les mesures de conductivité électrique des échantillons.

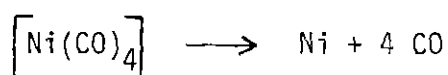
Je ne saurais oublier dans mes remerciements la collaboration de Madame J. CONSTANT qui a assuré une partie de la frappe de cette thèse et celle de Monsieur E. DILOY qui m'a aidé dans mon travail expérimental et la réalisation des figures de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à tous les Membres du Service de Reproduction de l'I.N.P.T. qui ont travaillé à la présentation de ce travail.

Enfin, mes meilleurs sentiments d'amitié s'adressent à tous les membres du Laboratoire.

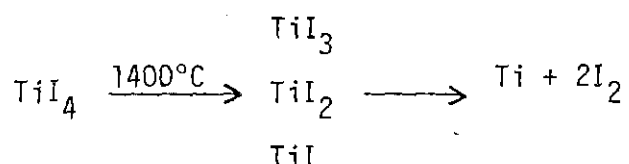
INTRODUCTION

A la fin du XIXe siècle, Ludwig MOND (1) dépose un brevet dans lequel est décrit un procédé de purification du nickel par décomposition thermique, en phase gazeuse, de la molécule de tétracarbonyl nickel (0) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$:



C'est une des premières réactions de dépôt chimique à partir de la phase gazeuse ; elle s'effectue à basse température puisque la dissociation est complète à 150°C à la pression d'une atmosphère.

Dans la première moitié du XXe siècle, les physiciens VAN ARKEL et DE BOER (2) purifient le titane en utilisant la technique du dépôt chimique en phase vapeur, par décomposition thermique du tétraiodure de titane :



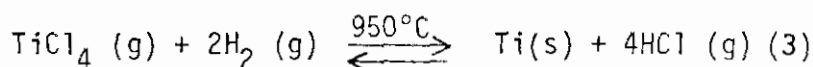
Ces dernières années, les techniques et les applications des dépôts chimiques à partir de la phase vapeur appelés "Chemical Vapor Deposition" (C.V.D.) dans les pays anglo-saxons, se sont considérablement développées et ont fait l'objet de nombreux congrès internationaux dénotant l'intérêt croissant des scientifiques à leur égard.

En règle générale, le dépôt chimique à partir de la phase gazeuse consiste à mettre un composé volatil du matériau à décomposer en contact, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire à provoquer la réaction chimique.

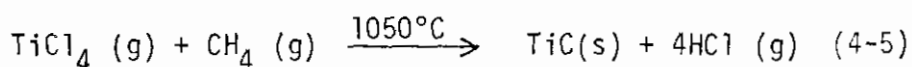
Actuellement trois grands types de réactions sont utilisés pour réaliser des dépôts chimiques à partir de la phase vapeur :

1° Les réactions dans lesquelles interviennent au moins deux espèces gazeuses. Nous citerons deux exemples montrant les diverses possibilités dans ce domaine

a) - Réduction d'un halogénure par l'hydrogène :

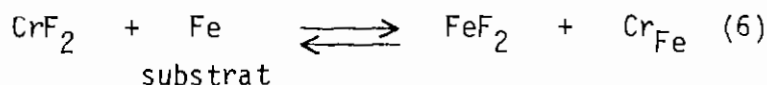


b) - Réaction entre un halogénure et un gaz contenant du carbone :



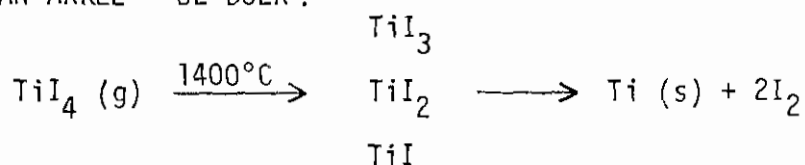
Ce genre de réaction peut également avoir lieu avec des gaz contenant de l'azote, du bore, du silicium, ou de l'oxygène et conduit alors aux nitrure, borure, siliciure ou oxyde de titane.

2° Les réactions dans lesquelles intervient une espèce gazeuse réagissant avec le substrat dont l'exemple typique est la cémentation :

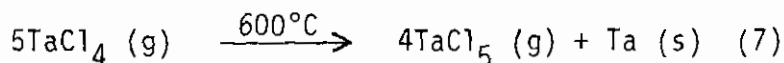


3° Les réactions de décomposition thermique

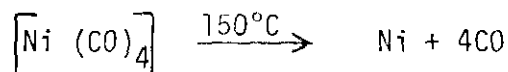
a) - Décomposition d'un halogénure à haute température identique au procédé VAN ARKEL - DE BOER :



b) - Réaction de dismutation :



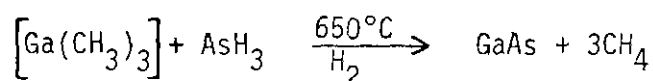
c) - Décomposition de composés organométalliques à basse température, le procédé MOND étant l'exemple le plus connu :



Dans les exemples précédemment cités, nous voyons que la majorité des dépôts chimiques en phase vapeur s'effectue à haute température, souvent supérieure à 900°C et ne sont donc pas réalisables sur n'importe quel type de substrats.

La recherche de conditions de réalisation de dépôts chimiques en phase vapeur à basse température doit pouvoir être menée suivant deux axes. En effet, si l'on envisage d'utiliser une réaction chimique équilibrée, la thermodynamique fournit un outil important de travail.

Parmi les réactions chimiques équilibrées, il est bien connu d'une part que les réactions de dismutation ont lieu à basse température ; ceci a été mis à profit aussi bien pour l'élaboration par C.V.D. de matériaux semi-conducteurs tel que le silicium (8) que pour celle de métaux (7) ; d'autre part, les travaux de SCHÄFER ont montré que la formation de complexes gazeux dans le transport chimique en phase vapeur conduisait à des procédés basse température (9). Le deuxième axe de recherche est fourni par la possibilité de décomposer à basse température des composés organométalliques bien choisis. C'est ainsi, que depuis les travaux de MANASEVIT (10) le procédé dit aux "organométalliques" conduit par des réactions du type



à l'élaboration de couches minces de semi-conducteurs III-V, II-VI ou IV-VI (11). Dans ce domaine, des travaux conduits au laboratoire ont permis de proposer une molécule originale, le monochlorodiéthylgallium-triéthylarsine pour élaborer des couches épitaxiales de GaAs à 500°C (12 - 13).

Outre des matériaux semi-conducteurs, de très nombreux composés inorganiques ont été préparés en couche mince par C.V.D. à partir de composés organométalliques : par exemple des oxydes comme Al_2O_3 à partir du triisopropyl-oxyde aluminium (14) ou SnO_2 à partir du dibutyl-diacétate étain (15), des

nitrures comme TiN à partir du tétrakis-diméthylamino titane (16) etc...

Dans l'étude du dépôt d'un élément et en particulier d'un métal, il est possible de faire appel à différents composés organométalliques. LE TABLEAU I donne quelques exemples de revêtements métalliques élaborés par C.V.D.. Ce tableau n'est pas exhaustif, car il existe actuellement un grand nombre d'exemples de dépôts obtenus par décomposition thermique de composés organométalliques. Il fait cependant apparaître une classification des molécules utilisées en fonction du type de liaison engagée entre le métal (M) et le groupement organique. Nous pouvons distinguer en effet deux grandes catégories de composés organométalliques.

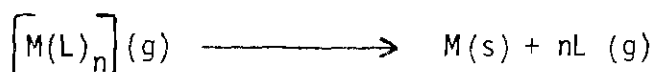
La première est celle dont nous avons schématisé la liaison métal - groupement R par un doublet d'électrons constitué par la mise en commun d'un électron du métal et d'un électron du radical organique

La deuxième est représentée par des composés dans lesquels la liaison métal - groupement L est du type donneur \longrightarrow accepteur, le ligand est alors une molécule électriquement neutre.

Si le groupement R ou L est thermiquement plus stable que la liaison M-R ou M-L, on peut penser que lors de la décomposition thermique, les groupements du type molécules neutres L auront beaucoup moins tendance à réagir avec le dépôt que les groupements R constitués par des radicaux organiques particulièrement actifs : l'exemple cité d'élaboration du beryllium paraît à ce sujet très significatif.

En vue d'essayer d'établir un modèle simple, nous ne considérons maintenant que la pyrolyse des composés présentant une liaison M-L. Les exemples cités dans le tableau I font apparaître, en fonction des ligands employés la présence ou non d'impuretés dans le dépôt.

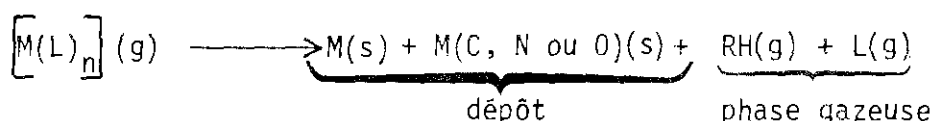
Les composés du tungstène, du platine et du nickel dans lesquels il y a un ligand particulièrement stable et électriquement neutre conduisent à des revêtements métalliques d'assez grande pureté. On peut considérer dans ces cas là qu'il n'y a pas de décomposition du ligand :



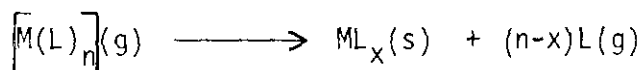
Liaison entre le métal et le reste organique	Composé de départ	Composition chimique du dépôt	Température de décomposition °C	Références
Liaison σ établie par mise en commun d'un électron du métal et du ligand	$[\text{Be} \{ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \}_2]$	Be=97% C=1,8% H=0,4% O=0,1% Fe=0,15%	280-305	J.M. WOOD (17)
	$[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]$	Be_2C	400-425	J.M. WOOD (17)
	$[\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	Be=92% C=8%	280-300	J.M. WOOD (17)
	$[\text{Be}(\text{BH}_4)_2]$	Be=30% B=70%	400-425	J.M. WOOD (17)
	$[\text{Ti} \{ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \}_4]$	TiN et C	250	K. SUGIYAMA (16)
	$[\text{Ti} \{ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \}_4]$	TiN et C	350	K. SUGIYAMA (16)
Liaison σ et π du type donneur accepteur	$[\text{W}(\text{PF}_3)_6] + \text{H}_2$	W 99 %	450	E. SIRTIL (18)
	$[\text{Pt}(\text{PF}_3)_4] + \text{H}_2$	Pt 99 %	200-300	M.J. RAND (19)
	$[\text{Cr} \{ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \}_2]$	Cr + C % C grand à basse température % C diminue à haute température	320-545	N.G. ANANTHA(20)

TABEAU I : Exemples de dépôts chimiques en phase vapeur obtenus par décomposition thermique de composés organométalliques.

Les composés ayant des liaisons métal-ligand plus stables que les liaisons établies entre les différents atomes du ligand pourront conduire à la présence d'impuretés dans le dépôt. Plusieurs auteurs notent, à côté du métal déposé, la présence de carbone, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène selon le produit de départ utilisé.

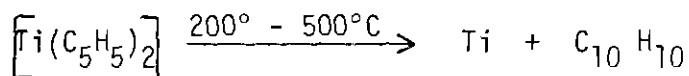


En utilisant le procédé C.V.D. basse température, les entités organiques libérées seront lentement désorbées et pourront donc subir une pyrolyse partielle ou totale entraînant ainsi l'inclusion d'impuretés. On peut également imaginer qu'une molécule organique particulièrement stable et non désorbée peut s'inclure dans le dépôt et avoir la réaction suivante.

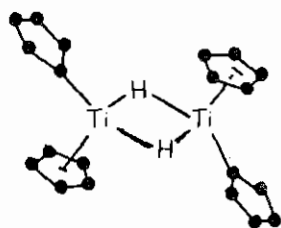


Il semble que cette hypothèse n'ait jamais été formulée et donc jamais démontrée: c'est dans ce but que le travail qui fait l'objet de ce mémoire a été entrepris en prenant comme métal le titane.

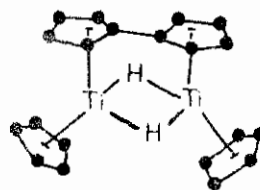
Le seul procédé C.V.D. basse température se rapportant au titane est exposé dans le brevet de HOMER (21). Il décrit l'obtention de films de titane par décomposition thermique du dicyclopentadiényltitane d'après la réaction suivante :



Il y a une grande probabilité pour que HOMER ait réalisé ces dépôts de titane à partir d'un composé mal défini. En effet on sait maintenant que le dicyclopentadiényltitane est un dimère et peut avoir deux formes (22) dans lesquelles la liaison titane-ligand n'est pas de même nature (figure 1).



di, μ -hydruro-bis-(η^5 -cyclopentadiényl)
-bis-(η^1 -cyclopentadiényl)-dititane(III)



μ -($\eta^5:\eta^5$ -fulvalène)-di- μ -hydruro
-bis-(η^5 -cyclopentadiényl)-dititane(III)

Figure 1 : Les deux formes possibles de $\left[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \right]_2$ d'après (22).

La pureté des dépôts obtenus à partir de ces composés n'a jamais été indiquée.

Nous avons donc recherché un composé du titane n'ayant qu'un seul type de liaison entre le métal et un ligand particulièrement stable du point de vue thermique. Les recherches bibliographiques entreprises ont montré qu'il existe peu de composés du titane présentant de telles caractéristiques. Le dibenzène titane (0), $\left[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6)_2 \right]$ (23), l'hexacarbonyl titane (0), $\left[\text{Ti}(\text{CO})_6 \right]$ (24) et l'hexadiazote titane (0), $\left[\text{Ti}(\text{N}_2)_6 \right]$ (24) seraient particulièrement adaptés à l'étude de la scission d'un seul type de liaison, mais d'une part, leur synthèse (elle s'effectue par interaction directe d'atomes de titane avec les molécules complexantes à 20 K) et d'autre part, leur instabilité à température ambiante (ils se décomposent vers 40 K) en font des composés difficilement manipulables. C'est pourquoi nous avons finalement choisi le composé tris (2,2' - bipyridine) titane (0), $\left[\text{Ti}(\text{bipy})_3 \right]$. Préparé pour la première fois en 1960 par HERZOG (25), il fait partie de la grande famille que forment les métaux avec la 2,2' - bipyridine (26), ligand bidentate qui a la propriété de stabiliser les bas degrés d'oxydation de ces métaux. Dans $\left[\text{Ti}(\text{bipy})_3 \right]$, l'environnement est octaédrique, les six liaisons titane-ligand étant des liaisons titane-azote du type donneur \longrightarrow accepteur

de longueur $2,09 \pm 0,03 \text{ \AA}$ (27). Dans une telle structure, dans laquelle l'atome de titane est environné de trois molécules organiques électriquement neutres, le métal est au degré d'oxydation formel (0). Cependant, les spectres d'absorption dans l'ultra-violet (28) montrent qu'un transfert de charge s'effectue du métal vers le ligand et les bandes d'absorption sont interprétées en considérant la 2,2' -bipyridine comme un ion négatif. Nous nous retrouvons donc dans ce cas comme avec les métaux carbonyles et les complexes métalliques de la trifluorophosphine dans lesquels la liaison σ est consolidée par une rétrocoordination π . D'autre part, le ligand est particulièrement stable puisque nous avons affaire à une molécule hétérocyclique dans laquelle une énergie de résonnance accroît la stabilité des liaisons entre les atomes qui la constituent.

Pour les raisons invoquées ci-dessus, nous avons étudié la décomposition thermique du composé tris (2,2' -bipyridine) titane (0) et les résultats obtenus sont présentés d'après le plan suivant :

CHAPITRE I : SYNTHESE ET ETUDES DE QUELQUES PROPRIETES DU COMPOSE TRIS(2,2'-BYPYRIDINE)TITANE

I-1 Généralités

I-2 Synthèse de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$

I-3 Analyse et propriétés du produit obtenu

CHAPITRE II : ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE LA 2,2'-bipyridine

II-1 Description de l'appareillage et des techniques d'analyse

II-2 Déroulement d'une expérience de décomposition de la 2,2'-bipyridine et analyse des gaz de décomposition

CHAPITRE III : ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE $[\text{Ti}(\text{BIPY})_3]$

III-1 Généralités sur les dépôts chimiques à partir de la phase vapeur

III-2 Les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour les expériences de décomposition de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$

III-3 Déroulement des expériences de décomposition suivant le dispositif expérimental utilisé

III-4 Premières études des dépôts

III-5 Conclusion de ces études préliminaires

CHAPITRE IV : ETUDE DES DEPOTS PAR EMISSION IONIQUE SECONDAIRE ET PAR SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS-X

IV-1 Etude par spectrométrie de masse des ions secondaires (S.I.M.S.)

IV-2 Etude par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons-X (X.P.S.)

IV-3 Discussion des résultats du S.I.M.S. et du X.P.S.

IV-4 Conclusion

CHAPITRE V : ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DES DEPOTS

V-1 Etude de la résistance à la corrosion des dépôts

V-2 Activité catalytique des revêtements

V-3 Etude de la conductivité électrique des revêtements

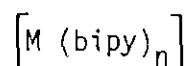
CONCLUSION

CHAPITRE I

SYNTHÈSE ET ÉTUDES DE QUELQUES PROPRIÉTÉS
DU COMPOSÉ TRIS (2,2'-BIPYRIDINE)TITANE

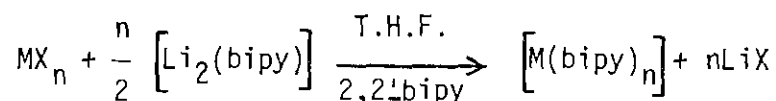
I-1 GENERALITES

Les composés obtenus par combinaison de la 2,2'-bipyridine et différents métaux ont été étudiés par HERZOG et al. (26) et ont pour formule générale :



dans laquelle M est le métal, bipy la molécule de 2,2'-bipyridine et n le nombre de molécules de 2,2'-bipyridine. n peut prendre les valeurs 2, 3 ou 4 selon le métal complexé.

Leur synthèse s'effectue généralement en réduisant un halogénure métallique correspondant au produit souhaité par l'agent réducteur $[Li_2(bipy)]$.



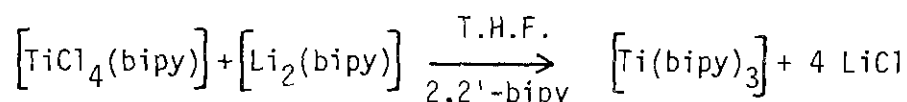
Les réactions ont lieu dans le tétrahydrofurane à l'abri de l'air et de l'humidité en présence d'un excès de complexant. Quelques exemples de composés du type $[M(bipy)_n]$ sont répertoriés dans le TABLEAU II.

Composé $[M(bipy)_n]$	Halogénure de départ	Références
B(bipy) ₂	B Cl ₃	KUCK (29)
Si(bipy) ₂	Si Cl ₄	POUVREAU (30)
Si(bipy) ₃	Si Cl ₄	HERZOG (31)
Sc(bipy) ₃	Sc Cl ₃	HERZOG (32)
Ti(bipy) ₃	Ti Cl ₄	HERZOG (25)
Cr(bipy) ₃	Cr Br ₃	HERZOG (33)
Zr(bipy) ₃	Zr Cl ₄	HERZOG (34)
W(bipy) ₃	W Cl ₆	HERZOG (35)
La(bipy) ₄	La Br ₃	HERZOG (36)

TABLEAU II : Exemples de composés $[M(bipy)_n]$

I-2 SYNTHÈSE DE $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$

La préparation du complexe $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ est effectuée par HERZOG en réduisant dans le tétrahydrofurane (T.H.F.) le complexe tétrachloro (2,2'-bipyridine) titane par le composé (2,2'-bipyridine) dilithium en présence d'un excès de 2,2'-bipyridine (2,2'-bipy).



- $[\text{TiCl}_4(\text{bipy})]$ est préparé par addition directe de la 2,2'-bipy au tétrachlorure de titane dans le T.H.F.

- $[\text{Li}_2(\text{bipy})]$ est synthétisé par action directe du lithium métallique sur une solution de 2,2'-bipy dans le T.H.F.

Nous avons repris ces schémas réactionnels, mais le mode opératoire et l'appareillage utilisés ont été modifiés.

I-2-1 Conditions opératoires

En raison de la sensibilité des réactifs et de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ respectivement à l'humidité et à l'oxygène, toutes les manipulations ont été effectuées dans des appareils en verre "Pyrex" vidés avant chaque synthèse de toute atmosphère (figure 2).

I-2-2 Origine et pureté des produits de départ utilisés

- Le tétrachlorure de titane est un produit Fluka de qualité "puriss", il s'hydrolyse rapidement au contact de l'humidité de l'air. Pour cette raison, nous l'avons conditionné dans des ampoules en verre préalablement séchées sous vide et munies d'une pointe effilée à l'une de leur extrémité. Chaque ampoule contient à peu près 3 grammes de TiCl_4 .

- La 2,2'-bipyridine est un produit blanc cristallisé. Elle a été fournie par les établissements STREM et sa pureté ($> 99\%$) a été vérifiée par spectrométrie de masse.

- Le lithium (PROLABO) est livré dans un bain d'huile (ligroïne) de façon à éviter des réactions avec l'humidité de l'air. Aucune précision n'est communiquée sur la pureté de ce produit. Il se présente sous la forme d'un barreau de couleur grise due à la couche d'oxyde qui le recouvre. Le lithium sera manipulé en boîte à gants dans une atmosphère d'argon desséché et la couche d'oxyde éliminée par raclage.

- Le T.H.F. est un produit U.C.B. de qualité "très pur". Il peut toutefois contenir des traces d'eau et des peroxydes. Pour ces raisons, il est toujours traité par de l'hydruure de lithium et d'aluminium puis distillé juste avant emploi.

I-2-3 Les différentes étapes de la synthèse

La synthèse de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ comporte trois étapes qui correspondent à la préparation des réactifs $[\text{TiCl}_4(\text{bipy})]$, $[\text{Li}_2(\text{bipy})]$ puis à la réduction du premier par le second pour avoir $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$.

I-2-3-1 Préparation de $[\text{TiCl}_4(\text{bipy})]$:

C'est d'après la quantité de tétrachlorure de titane contenue dans l'ampoule A_1 ($\approx 3\text{g}$), partie 1 figure 2, que l'on détermine les proportions de 2,2'-bipyridine nécessaires à la synthèse de $[\text{TiCl}_4(\text{bipy})]$ et de $[\text{Li}_2(\text{bipy})]$. C'est pourquoi avant de transférer TiCl_4 dans le ballon réactionnel B_1 , il transite par le tube t dans lequel son volume est déterminé. Toutes ces opérations sont évidemment effectuées sous vide pour éviter les risques d'hydrolyse. T_1 est alors éliminé par scellement en S_1 et la partie 1 est raccordée à la partie 3. Dès que la quantité de 2,2'-bipyridine nécessaire à la formation de $[\text{TiCl}_4(\text{bipy})]$ est dans le ballon B_1 , l'appareil est vidé de toute atmosphère (pression résiduelle $\approx 1 \times 10^{-2}$ Torr) et les parties 1 et 3 sont mises en communication en cassant la pointe effilée E avec le barreau aimanté actionné de l'extérieur. Le tétrachlorure de titane est transféré de A_1 vers B_1 par piégeage à l'azote liquide. La partie 1

est alors éliminée par scellement (S_2). Le T.H.F. est introduit, et dès le retour à la température ambiante, il se forme un précipité jaune citron de tétrachloro (2,2'-bipyridine)titane. Ce mélange est agité une nuit de façon à avoir une division aussi fine que possible du précipité.

I-2-3-2 Synthèse de $[Li_2(bipy)]$:

La synthèse de l'agent réducteur est effectuée dans la partie 2 de l'appareillage schématisé figure 2. Le ballon B_2 vidé de toute atmosphère et contenant la quantité de 2,2'-bipyridine nécessaire à la formation de $[Li_2(bipy)]$ est introduit en boîte à gants où l'on rajoute une quantité excédentaire de lithium. Le T.H.F. fraîchement distillé est alors versé (≈ 40 ml) et le mélange obtenu agité une nuit. La solution de $[Li_2(bipy)]$ dans le T.H.F. est vert sombre ; elle est très sensible à l'oxygène.

I-2-3-3 Synthèse de $[Ti(bipy)_3]$:

Les deux réactifs $[TiCl_4(bipy)]$ et $[Li_2(bipy)]$ préparés, nous pouvons effectuer la réaction de synthèse permettant d'obtenir $[Ti(bipy)_3]$.

La partie 2 contenant $[Li_2(bipy)]$ est raccordée à l'appareillage général de synthèse (partie 3) au moyen de la pièce intermédiaire p_i dans laquelle nous effectuons le vide. Le réducteur est versé goutte à goutte dans B_1 sous agitation. L'addition est lente, environ 5 heures pour 40 ml de solution, une addition plus rapide conduit à la prise en masse du mélange réactionnel. L'agitation est poursuivie une nuit. Par filtration de la solution (verre fritté F) une poudre violette est récupérée, lavée à l'alcool pour éliminer les dernières traces de chlorure de lithium qui est un produit de la réaction, séchée sous vide et transférée dans l'ampoule A_1 qui est munie à son extrémité d'une paroi faible. Cette ampoule est séparée de l'appareillage par scellement en S_3 . Le rendement calculé par rapport au tétrachlorure de titane engagé est d'environ 60 % comme celui indiqué par HERZOG dans (25). La durée totale d'une synthèse est d'environ 3 jours.

I-3 ANALYSE ET PROPRIETES DU PRODUIT OBTENU

Le composé obtenu est très sensible à l'oxygène, et n'est pas manipulable en boîte à gants.

I-3-1 Analyse et propriétés du produit obtenu

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S., un exemple de résultat est présenté dans le TABLEAU III.

	% Ti	% C	% H	% N	% Li	% Cl	Total des %
Produit brut [Ti(bipy) ₃]	8,51 ± 0,02	70,3 ± 0,3	4,9 ± 0,3	14,3 ± 0,3	0,2	0,99	99,2
% calculés [Ti(bipy) ₃]	9,30	69,76	4,65	16,28	0	0	99,99

TABLEAU III : Exemple d'analyse du produit brut après lavage à l'alcool absolu

Les résultats affichés dans ce tableau sont la moyenne de trois analyses effectuées sur le produit provenant d'une même synthèse.

Par rapport aux valeurs calculées, nous notons certaines différences. Les pourcentages de titane et d'azote sont inférieurs aux valeurs calculées alors que les pourcentages de carbone et d'hydrogène sont supérieurs. D'autre part le composé brut contient du lithium et du chlore provenant certainement d'une mauvaise élimination du chlorure de lithium. En effet, le rapport des pourcentages Cl/Li est de 4,95 et est voisin de celui calculé dans la molécule LiCl où il est de 5,11.

L'excès de carbone et d'hydrogène est attribué à la présence de solvants de synthèse et de lavage. Si l'on examine les rapports des pourcentages Ti/N, on trouve 0,59 pour le produit brut et 0,57 à partir des valeurs calculées pour $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$, on peut donc dire que le composé $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ a été synthétisé. Si l'on fait le total des pourcentages des différents éléments, on trouve 99,2 %. L'écart par rapport à 100, bien que minime pourrait provenir de l'oxygène du T.H.F. et de l'alcool de lavage, mais ceci n'a pas été vérifié.

A la vue de ces résultats, on peut dire que l'on obtient bien $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$, mais dans l'état actuel il n'est pas utilisable pour une réaction de dépôt chimique à partir de la phase vapeur car il est impur. Sa purification a donc été envisagée par sublimation sous vide.

1-3-2 Purification de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ et analyses

Le produit brut a été sublimé dans un appareillage "Pyrex" représenté figure 3. L'ampoule A contenant le produit brut est soudée à l'appareillage et $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ brut est transféré de A vers B en cassant la paroi faible p à l'aide du barreau aimanté b. A est éliminé par scellement en S_1 .

Pour éviter la décomposition du produit pendant la sublimation, celle-ci doit être effectuée à 240°C-250°C sous une pression inférieure à 1×10^{-4} Torr. Dès 220°C, température indiquée par le thermocouple, T_h , situé entre la partie B et le four, un produit de couleur bleue, se dépose sur les parois froides de la partie C. A 240°C la quantité de composé sublimé est importante et forme une "croûte" violette formée de petits cristaux. Le piège P refroidi à l'azote liquide contient un peu de 2,2'-bipyridine dénotant ainsi une légère décomposition pendant la sublimation. Celle-ci achevée, le produit est raclé avec la pièce métallique m et stocké dans les tubes t_1, t_2, t_3 qui sont scellés en s_1, s_2, s_3 . Un exemple d'analyse de ce produit effectuée par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. donne les valeurs rassemblées dans le TABLEAU IV.

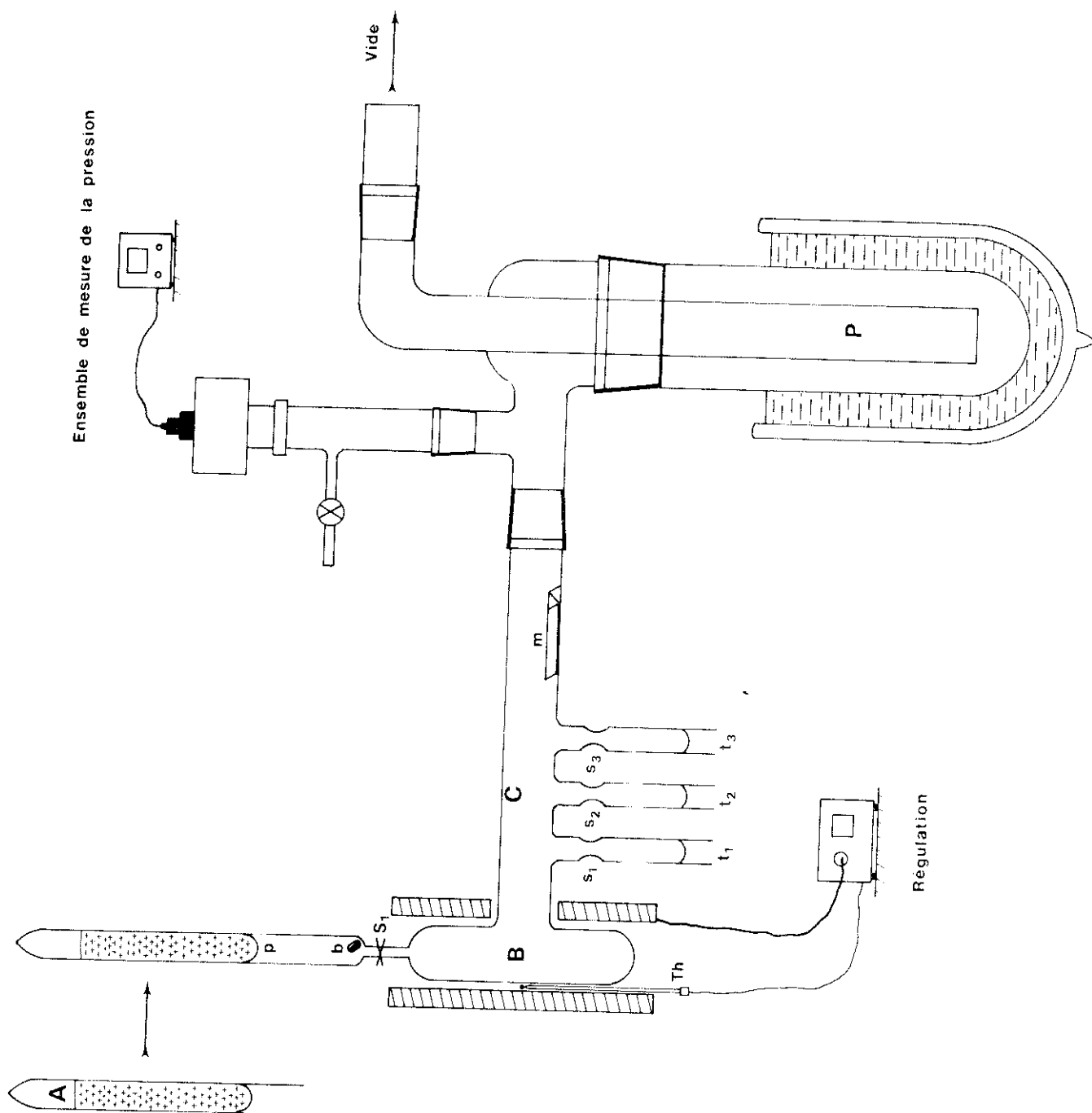


Figure 3: Appareillage de sublimation de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$.

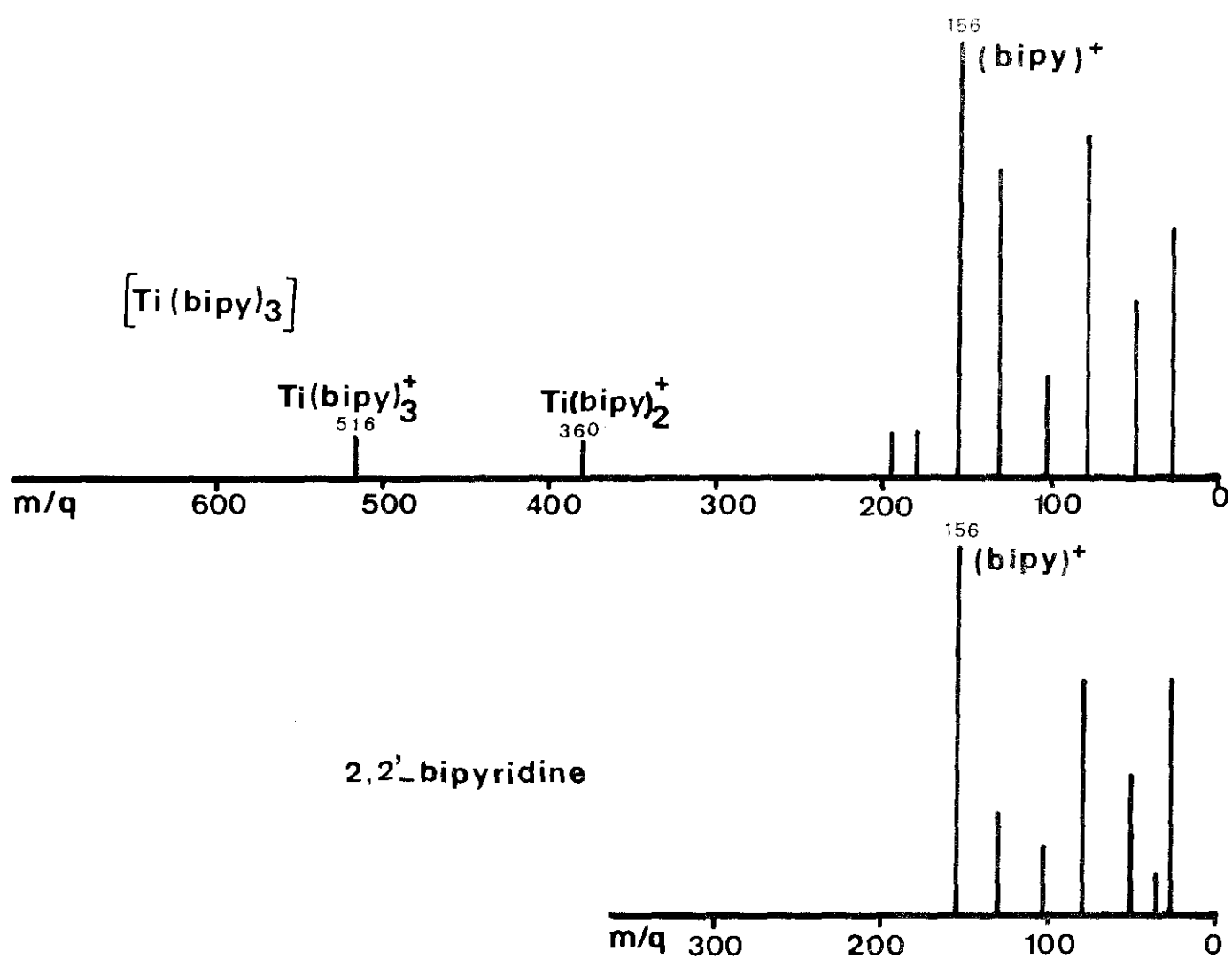


Figure 4 : Spectres de masse de $[Ti(bipy)_3]$ et de la 2,2'-bipyridine. (énergie de bombardement 70 ev)

	% Ti	% C	% H	% N	Total des %
$[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ sublimé	$\pm 0,02$	$69,3 \pm 0,3$	$4,6 \pm 0,3$	$16,4 \pm 0,3$	99,72
% calculés $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$	9,30	69,76	4,65	16,28	99,99

TABEAU IV : Exemple d'analyse du produit sublimé

L'accord entre les valeurs expérimentales et calculées étant satisfaisant, nous pouvons considérer que nous avons bien $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ dans un état de pureté convenable.

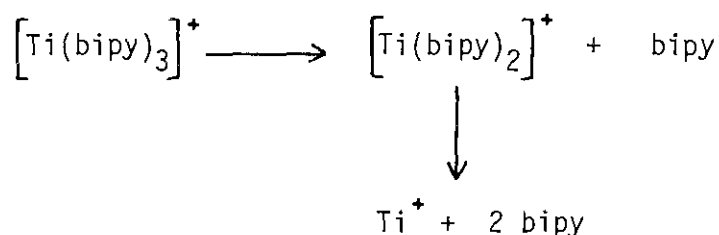
L'analyse des gaz contenus dans le piège par spectrométrie de masse montre bien la présence de T.H.F. et d'alcool confirmant ainsi l'hypothèse que l'excès de carbone et d'hydrogène observé lors de l'analyse du produit brut est dû à ces produits.

I-3-3 Spectre de masse de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$

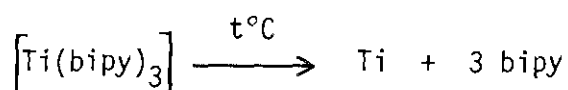
Les spectres de masse ont été réalisés par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.. Ils ont été enregistrés avec des énergies de bombardement des électrons de 70 eV, 30 eV et 12 eV et ne présentent aucune différence entre eux. Un spectre de masse de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ ainsi qu'un spectre de la 2,2'-bipyridine réalisés avec une énergie de bombardement de 70 eV sont présentés figure 4.

Les massifs que l'on observe pour des rapports $m/q = 516$ et 360 sont attribués aux ions positifs $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]^+$ et $[\text{Ti}(\text{bipy})_2]^+$ en raison des différents pics isotopiques du titane qui sont de part et d'autre de ces pics. On n'observe aucun pic à la valeur $m/q = 204$ qui correspondrait à l'ion $[\text{Ti}(\text{bipy})]^+$. Les massifs ioniques centrés sur les masses 170 et 183 n'ont pas été identifiés. A partir de la masse 156 et en dessous, le spectre de masse du produit est identique à celui de la 2,2'-bipyridine.

Plusieurs renseignements peuvent être retirés de ce spectre. Tout d'abord, les intensités des pics à $m/q = 516$ et 360 sont très faibles par rapport au pic principal du spectre qui est l'ion $(bipy)^+$ observé à $m/q = 156$. Leur intensité n'est pas accrue si l'on effectue les spectres avec une énergie de bombardement de 12 eV et 30 eV. Ces deux faits montrent bien que la molécule $[Ti(bipy)_3]$ est instable sous le faisceau électronique. Ceci est également confirmé par l'absence d'un pic $[Ti(bipy)]^+$ dénotant sa très grande instabilité alors que pour le composé $[Si(bipy)_2]$ (30), l'ion $[Si(bipy)]^+$ a été identifié. Bien que l'ion Ti^+ n'ait pas été observé en raison de la présence d'autres ions autour du rapport $m/q = 48$, il semble raisonnable de proposer le mode de coupure d'après le schéma suivant :



Le composé $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ apparaît comme un produit prometteur pour réaliser une couche mince de titane par dépôt chimique à partir de la phase vapeur. Il se sublime à 250°C sous une pression inférieure à 10^{-4} Torr, ce qui remplit les conditions de transport et son spectre de masse montre qu'il est instable. Nous pouvons donc prendre comme hypothèse de décomposition le schéma réactionnel :



Toutefois, plusieurs paramètres sont à déterminer pour trouver les conditions optimales d'une telle réaction. Les influences de facteurs tels que la température, la pression, la stabilité thermique des produits de décomposition, la nature du substrat ont leur importance.

Dans un premier temps, la stabilité thermique de la 2,2'-bipyridine sera étudiée car c'est elle qui conditionne la pureté du dépôt comme cela a été montré dans l'introduction. Dans un deuxième temps, la décomposition thermique de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ sera examinée en fonction de la température et de la pression.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE LA 2,2'-BIPYRIDINE

La délocalisation des électrons π des composés cycliques insaturés assurent à ces derniers une stabilité particulièrement marquée. Cette stabilité est encore accrue si l'on a affaire à un hétérocycle ; par exemple la pyridine, molécule cyclique qui comprend un atome d'azote est thermiquement plus stable que le benzène. Les travaux de Mc ELHILL (37-38) font ressortir que la 2,2'-bipyridine est thermiquement stable puisqu'elle se décompose en phase gazeuse entre 620°C et 650°C à la pression de 1 atmosphère pour libérer des traces de méthane et d'hydrogène. Ces composés ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse.

Pour notre part, nous avons repris l'étude de la décomposition thermique de la 2,2'-bipyridine dans un domaine de pression moins élevé (4×10^{-4} Torr) et dans des conditions expérimentales proches de celles utilisées pour la décomposition thermique de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$.

II-1 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE ET DES TECHNIQUES D'ANALYSE

L'appareillage utilisé pour la décomposition thermique de la 2,2'-bipyridine est représenté figure 5. Il peut être divisé en trois parties :

- * partie A : système de décomposition et de piégeage des sous produits de décomposition,
- * partie B : l'unité de pompage,
- * partie C : systèmes d'analyse et de prélèvement des gaz.

La 2,2'-bipyridine employée est chimiquement pure et a la même origine que celle ayant servi à la synthèse de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$.

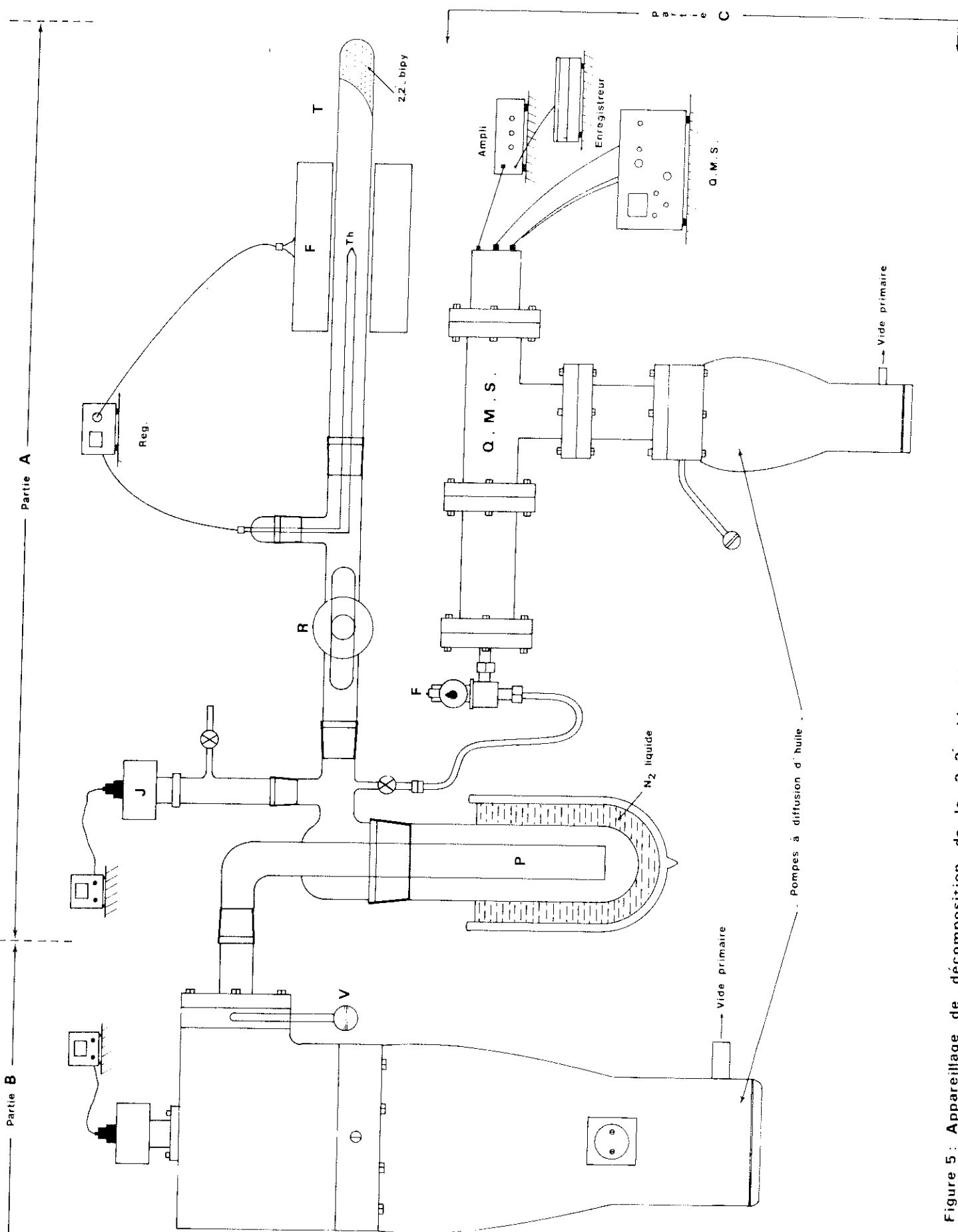


Figure 5 : Appareillage de décomposition de la 2,2'-bipyridine . (analyse des gaz de décomposition issus du piège P) .

II-1-1 Système de décomposition et de piègeage

Nous avons étudié la décomposition thermique de la 2,2'-bipyridine pour des valeurs de la température allant de 400°C à 900°C. Le tube T dans lequel a lieu la décomposition est en silice et son diamètre intérieur est de $38 \pm 0,2$ mm. Toutes les autres pièces constituant cette partie A sont en verre "Pyrex". La lubrification des parties rodées a été faite au moyen de graisse à vide "Apiezon L" ayant un taux de dégazage négligeable aux pressions de travail puisque le fournisseur assure une tension de vapeur de 10^{-11} Torr à 20°C. La chauffe du tube T, constituant le réacteur, est homogène sur une longueur de 6 cm au milieu du four F dont la régulation est assurée par l'ensemble Reg et le thermocouple Th (alume-chromel) situé au centre du réacteur.

Pendant l'expérience de décomposition, la 2,2'-bipyridine et les produits de décomposition sont condensés dans le piège P par refroidissement à l'azote liquide (-196°C). Le robinet R et la vanne V permettent d'isoler le piège des systèmes de pompage et de décomposition.

La mesure de la pression dans l'enceinte réactionnelle est assurée par la jauge J du type PENNING.

Le piège est directement relié au spectromètre de masse quadripolaire (Q.M.S.) dans lequel la pression des gaz introduits est modulée par une vanne à aiguille F ayant un débit maximum de $0,09 \text{ l} \times \text{s}^{-1}$ à pleine ouverture. Dans le cas de l'analyse des gaz à l'aide d'un chromatographe couplé à un spectromètre de masse, le système comporte une modification représentée fig. 6a. Dans ce cas les gaz sont transférés du piège P remis à température ambiante dans l'ampoule A par refroidissement à l'azote liquide.

II-1-2 Ensemble de pompage

L'utilisation de "vides propres" étant nécessaire à l'élaboration de couches minces par la technique des dépôts chimiques à partir de la phase gazeuse, nous avons utilisé une unité de pompage permettant d'atteindre des pressions inférieures à 1×10^{-7} Torr. L'unité de pompage est composée d'une pompe à palettes à deux étages ayant un débit de $12 \text{ m}^3 \times \text{h}^{-1}$ et d'un "bloc intégré" 700/160 de marque EDWARDS constitué d'une pompe à diffusion d'huile et d'un baffle à refroidissement par eau. Le débit de pompage de l'ensemble est de $700 \text{ l} \times \text{s}^{-1}$ au-dessus du baffle mais chute à $200 \text{ l} \times \text{s}^{-1}$ au niveau de la vanne V.

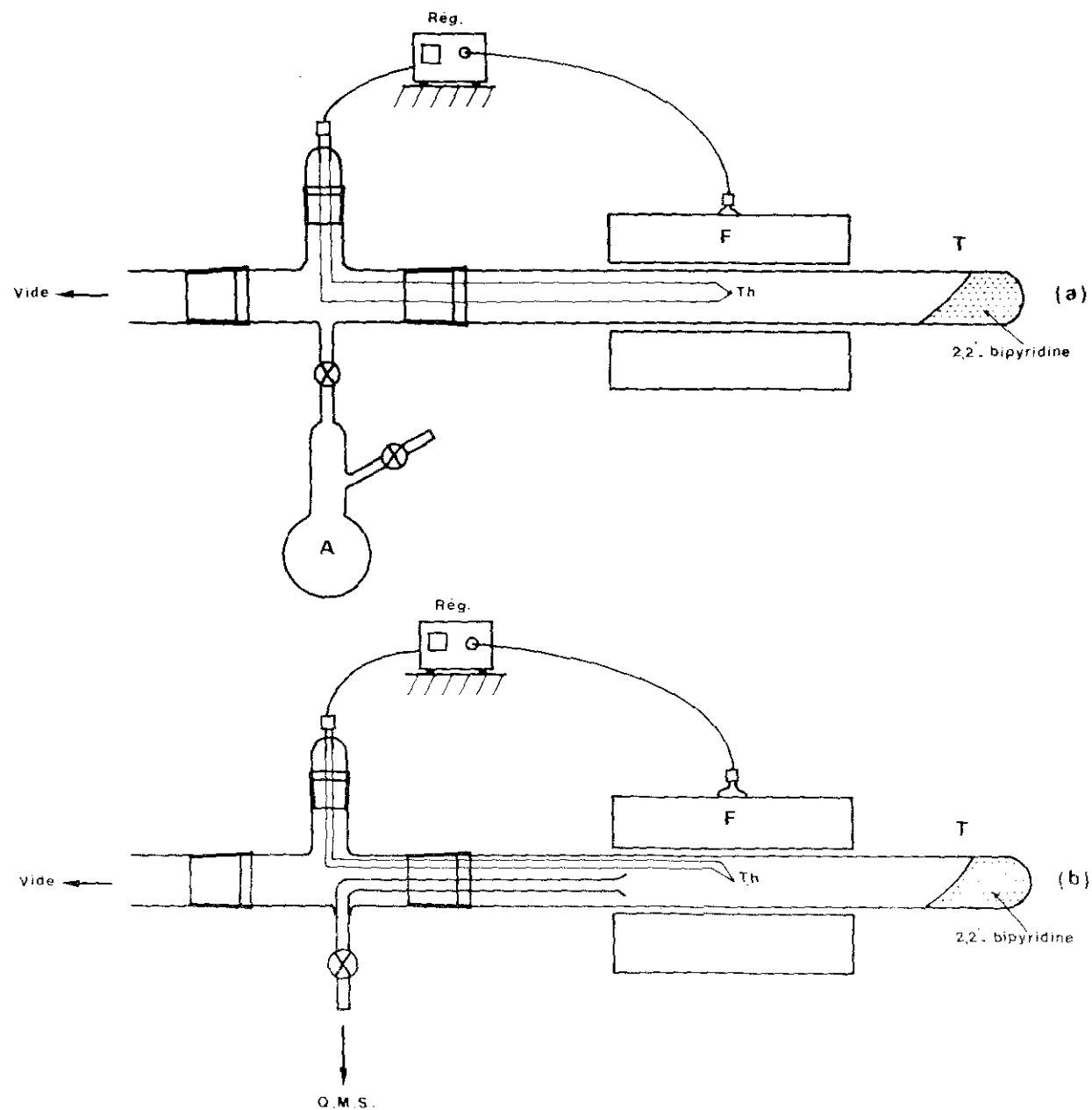


Figure 6 : Appareillage de décomposition de la 2,2'-bipyridine.
 (a) prélèvement des gaz de décomposition (analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse)
 (b) analyse directe du flux gazeux.

II-1-3 Systèmes d'analyse

Deux systèmes analytiques ont été utilisés pour la caractérisation des sous-produits de décomposition formés lors de la pyrolyse de la 2,2'-bipyridine :

* Premier système d'analyse :

Les premières analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire (QMS 311 BALZERS) possédant deux gammes de mesure des masses (0-100, 4-300). Le choix de cet appareil a surtout été guidé par le fait que l'on peut réaliser des analyses à des pressions relativement élevées (1×10^{-4} Torr) quand le système de détection est une coupe de Faraday. Bien que ce type de détection soit moins sensible qu'un multiplicateur d'électrons secondaires, la plus petite pression partielle décelable est tout de même de 2×10^{-11} Torr.

* Deuxième système d'analyse :

Il est composé d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme couplé à un spectromètre de masse à temps de vol. La colonne utilisée pour la séparation des produits de décomposition est garnie de "Silicagel" de granulométrie 170-200 mesh et ayant 800 plateaux théoriques au mètre. L'utilisation de ce type de colonne a été envisagée à cause de son grand pouvoir séparateur pour les composés hydrocarbonés.

II-2 DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE DE DECOMPOSITION DE LA 2,2'-BIPYRIDINE ET ANALYSE DES GAZ DE DECOMPOSITION

II-2-1 Déroulement d'une expérience de décomposition

Pour éviter la présence de composés organiques ne provenant pas de la décomposition de la 2,2'-bipyridine, dans l'enceinte réactionnelle, des précautions sur la propreté de l'appareillage sont nécessaires (nettoyage au

mélange sulfochromique, rinçage à l'eau distillée puis séchage prolongé à l'étuve).

Dans un premier temps, l'appareillage dans lequel la 2,2'-bipyridine a été introduite dans le tube T (fig 5) est dégazé sous vide afin d'éliminer les traces d'eau adsorbées sur les parois. La pression à l'intérieur de l'enceinte est de 4×10^{-4} Torr, ce qui représente la tension de vapeur de la 2,2'-bipyridine à la température ambiante. Après un pompage de trois heures, le four F est mis en chauffe, et dès qu'il a atteint la température à laquelle la décomposition doit avoir lieu, le piège P est plongé dans l'azote liquide. Toutes les expériences de décomposition ont une durée de 2 heures et sont effectuées à la pression de 4×10^{-4} Torr.

Plusieurs types d'analyses ont été effectuées pour déterminer la nature des sous-produits provenant de la décomposition.

II-2-2 Analyse directe du flux gazeux

Dans un premier temps, nous avons essayé de déterminer les sous-produits de décomposition de la 2,2'-bipyridine en effectuant l'analyse, par spectrométrie de masse, de la phase gazeuse prélevée directement dans le tube réactionnel à l'aide du système représenté figure 6b. En opérant de cette façon, l'introduction de la phase gazeuse s'effectue en continu dans l'enceinte de mesure par le simple jeu des différences de pression existant entre l'appareillage de décomposition (4×10^{-4} Torr) et le spectromètre de masse ($p < 1 \times 10^{-7}$ Torr). Quand la fuite réglable F est ouverte au maximum, la pression à l'intérieur du spectromètre est de 2×10^{-7} Torr et est la même quelle que soit la température à laquelle a lieu la décomposition. Les spectres de masse obtenus pour les six températures de décomposition choisies, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C et 900°C ont été effectués dès que la pression à l'intérieur de l'enceinte de mesure est stabilisée. Les intensités relatives des ions sont représentées, pour la 2,2'-bipyridine et les spectres de la phase gazeuse pendant la décomposition dans le TABLEAU V, et leur variation en fonction de la température est représentée figure 7.

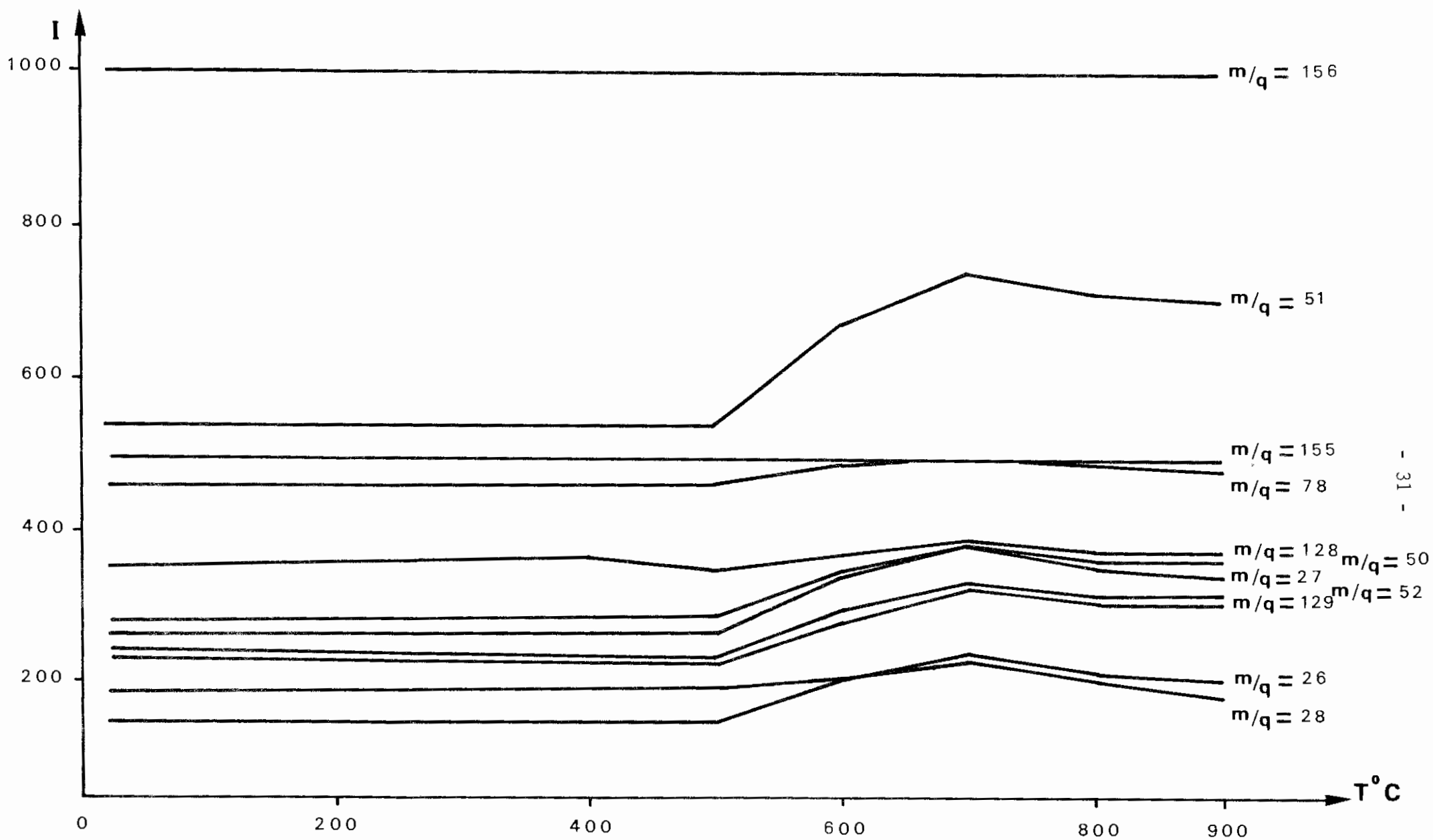


Figure 7: Variation de l'intensité relative des ions provenant des gaz de décomposition de la 2,2'-bipyridine en fonction de la température.

m/q $T^{\circ}C$	156	51	155	78	128	50	27	52	129	28	26
20	1000	548	493	457	351	290	265	244	240	190	148
400	1000	548	496	458	368	291	269	252	242	195	150
500	1000	548	493	459	354	295	261	260	238	193	146
600	1000	669	499	492	373	352	345	296	281	204	204
700	1000	737	496	518	386	379	379	328	321	226	233
800	1000	711	494	499	370	364	353	317	305	200	211
900	1000	701	498	479	360	360	341	313	308	184	204

TABEAU V : Intensités relatives des espèces ioniques de la phase gazeuse provenant de la décomposition de la 2,2'-bipyridine

Nous pouvons faire plusieurs remarques. Tout d'abord le fait que la pression à l'intérieur de l'enceinte de mesure est toujours la même quand on enregistre les spectres de masse de la 2,2'-bipyridine à température ambiante et de la phase gazeuse pendant la décomposition fait ressortir que s'il y a formation de produits nouveaux due à la pyrolyse, leur quantité n'est pas importante. Si l'on compare le spectre de masse de la 2,2'-bipyridine à ceux enregistrés pour différentes températures de décomposition, on ne voit pas apparaître de nouveaux pics. On pourrait donc penser qu'il n'y a pas de décomposition thermique de la 2,2'-bipyridine. Toutefois, si l'on examine les intensités relatives des onze pics les plus importants dans chaque spectre (fig. 7), on remarque que celles-ci changent en fonction de la température. En particulier le maximum d'intensité est observé pour une température de décomposition de 700°C et ceci pour tous les ions avec plus ou moins d'importance sauf pour le pic à $m/q = 155$ qui lui est directement lié à la 2,2'-bipyridine puisqu'il est le résultat de la perte d'un atome d'hydrogène. L'intensité de l'ion $m/q = 51$ croît particulièrement pour passer de l'intensité 548 à 500°C à l'intensité 737 à 700°C où il atteint son maximum. Après 700°C, l'intensité de ces pics diminue et tend à se stabiliser entre 800°C et 900°C. Il faut noter qu'à ces deux dernières températures,

le tube réactionnel se recouvre au niveau de sa partie chaude d'une pellicule noire de carbone. La diminution des intensités relatives des pics au-delà de 700°C serait alors due à une fragmentation plus poussée des gaz de décomposition pour donner du carbone et de l'hydrogène.

En conclusion, nous pouvons dire à partir de l'augmentation des intensités des pics qu'il y a pyrolyse. Cependant, l'identification de produits nouveaux à partir des spectres enregistrés n'est pas chose facile car les fragments formés sous le bombardement électronique de la source du spectromètre sont identiques à ceux de la 2,2'-bipyridine.

Pour essayer de résoudre ce problème d'identification, nous avons analysé la phase gazeuse après concentration par piégeage à l'azote liquide.

II-2-3 Analyse de la phase gazeuse après concentration par piégeage

Pour effectuer ce genre d'analyses, nous opérons de la manière suivante. A la fin de l'expérience de décomposition, la vanne V et le robinet R sont fermés de façon à isoler les gaz de décomposition dans le piège. La vanne F (figure 5) est alors complètement ouverte et le "Dewar" contenant l'azote liquide est enlevé. Dès cet instant, les spectres de masse de la phase gazeuse sont enregistrés en continu de la masse $m/q = 4$ à la masse $m/q = 160$. La pression remonte rapidement dans le piège puisqu'elle passe de 4×10^{-4} Torr à 6×10^{-2} Torr à la température de 0°C ce qui tend à prouver qu'il y a des gaz très volatils. Cette dernière valeur de la pression n'est qu'indicative car le type de jauge employé pour mesurer la pression n'est pas adapté dans ce domaine. En opérant de cette façon, l'introduction des gaz dans l'enceinte de mesure se fait en fonction de la tension de vapeur des produits à une température donnée. Les enregistrements sont arrêtés dès que l'on détecte le pic $m/q = 156$ qui est le pic parent de la 2,2'-bipyridine.

Les analyses effectuées par couplage chromatographe-spectromètre de masse ont nécessité le transfert des produits du piège P dans l'ampoule A (figure 6a). Ce piégeage d'une durée d'environ trois heures est arrêté à partir du moment où de la 2,2'-bipyridine est condensée dans l'ampoule.

Avant d'étudier les gaz de décomposition de la 2,2'-bipyridine, nous avons effectué une analyse de référence sur la phase gazeuse piégée lors d'une expérience de sublimation de la 2,2'-bipyridine sans décomposition.

Les spectres de masse enregistrés lors de la montée de la température du piège de -196°C (azote liquide) à la température ambiante sont représentés dans la figure 8. En corrélant l'ordre d'enregistrement des pics et leurs intensités relatives, nous pouvons identifier les produits contenus dans la phase gazeuse. Ainsi, dans le premier spectre (figure 8) le pic $m/q = 28$ est attribué à la présence d'éthylène en raison des fragments ioniques observés, et aussi en raison de la grande volatilité qu'a ce produit puisqu'il est liquide à $-169,15^{\circ}\text{C}$. Toutefois, si les intensités relatives des ions formés dans le spectromètre de masse ne sont pas les mêmes que celles déterminées à partir d'un spectre de masse de référence, cela veut dire qu'un produit gazeux est volatilisé en même temps que le produit identifié. Ainsi, l'éthylène identifiée dans le spectre 1, figure 8, a, d'après les spectres de masse de référence répertoriés dans (39) les rapports m/q du TABLEAU VI.

m/q	28	27	26	25	14	1	24	13	29	12
I	1000	648	623	117	63	41	37	35	22	21

TABLEAU VI : Spectre de masse de l'éthylène d'après (39)

Or dans le spectre n°1, figure 8, contrairement au spectre de référence, nous voyons que le pic $m/q = 26$ est supérieur en intensité au pic $m/q = 27$. Ce fait est dû à la présence d'acétylène, ce qui est confirmé par ailleurs dans le spectre 2 où le pic 26 a la même intensité que le pic 28.

En raisonnant de cette manière, les produits provenant de la phase gazeuse piégée lors de la sublimation (sans décomposition) de la 2,2'-bipyridine sont identiques à ceux identifiés pour les températures de décomposition de 400°C , 500°C , 600°C et sont les suivants : éthylène, acétylène, acide cyanhydrique, 1,3-butadiène, 1-butène-3-yne, 1,5-heptadiène-3-yne, 1,3,7-octa-triène-5-yne. Une incertitude demeure cependant à propos de l'attribution du pic

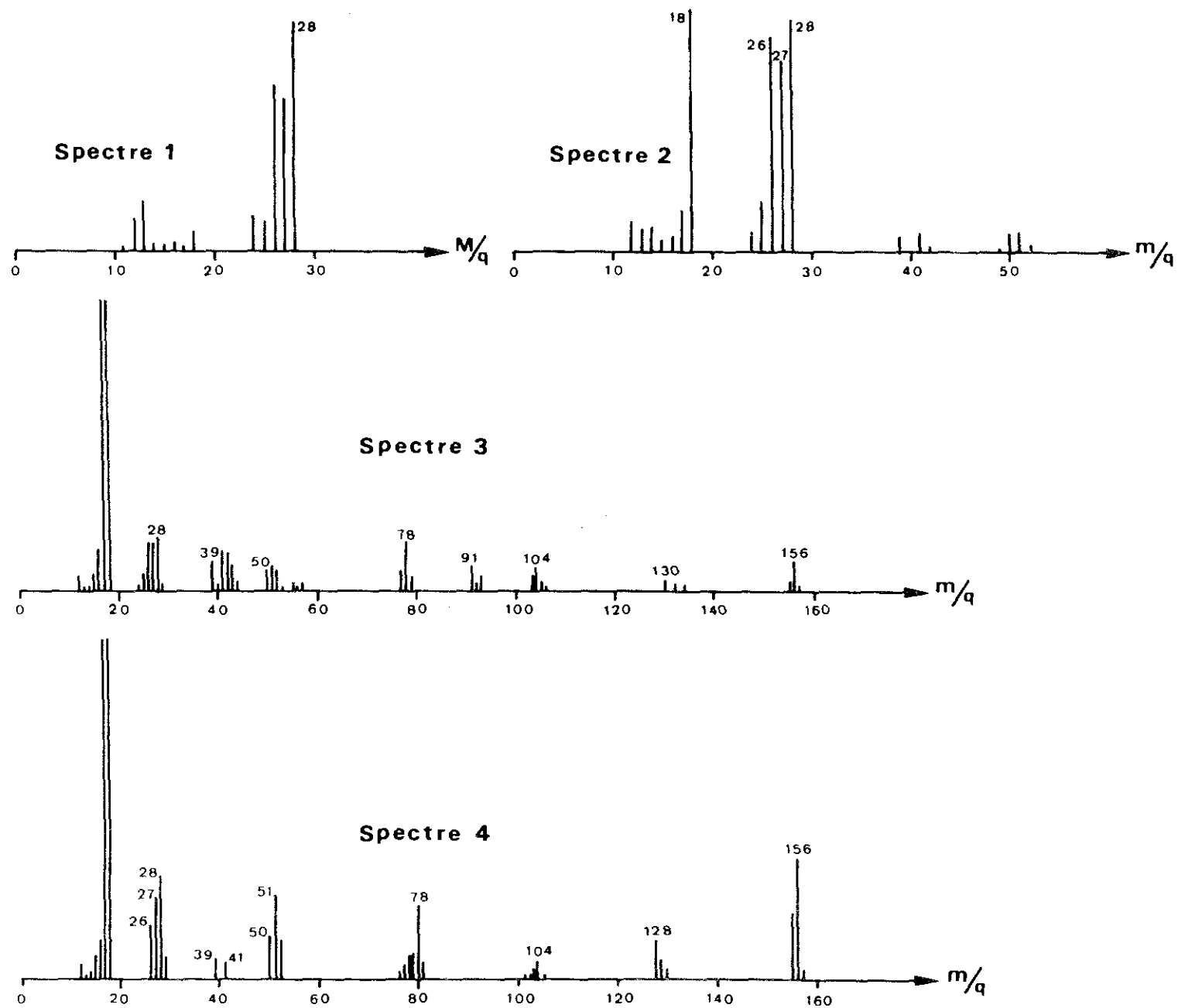


Figure 8 : Spectres de masse des produits de décomposition de la 2,2'-bipyridine enregistrés lors de la mise à température ambiante du piège.

$m/q = 78$ qui peut provenir du 1,3-hexadiène-5-yne ou du 1,5-hexadiène-3-yne
Les trois pics principaux de ces produits (39) ainsi que leurs intensités relatives sont rassemblés dans le TABLEAU VII.

Ethylène	m/q	28	27	26
	I	1000	648	623
Acétylène	m/q	26	25	13
	I	1000	201	56
Acide cyanhydrique	m/q	27	26	12
	I	1000	168	41
1,3-butadiyne	m/q	50	49	48
	I	1000	418	102
1-butène-3-yne	m/q	52	51	50
	I	1000	502	419
1,5-heptadiène -3-yne	m/q	91	92	51
	I	1000	922	363
1,3,7-octatriène -5-yne	m/q	104	103	78
	I	1000	897	735
1,3-hexadiène -5-yne	m/q	78	52	50
	I	1000	410	302
1,5-hexadiène -3-yne	m/q	78	52	51
	I	1000	589	444

TABLEAU VII : Principaux fragments ioniques des produits identifiés dans la phase gazeuse provenant de la sublimation et de la décomposition de la 2,2'-bipyridine à 400°C, 500°C et 600°C.

Pour les températures de chauffage de 700°C, 800°C et 900°C, en plus des composés précédemment identifiés, la pyridine ($m/q = 79$) et la vinyl-pyridine ($m/q = 105$) apparaissent dans la liste des produits de décomposition. Les spectres obtenus pour ces trois températures sont respectivement représentés figure 9a, 9b et 9c. Notons que les proportions des produits dans le mélange gazeux sont modifiées par rapport aux spectres de la figure 8, puisque l'on voit par exemple que le pic 27 (acide cyanhydrique) devient majoritaire pour les températures de 800°C et 900°C.

Cependant, ce type d'analyse n'est pas très représentatif des quantités relatives des produits en présence dans le piège. C'est dans ce but que nous avons effectué des analyses de la phase gazeuse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Le transfert des gaz de décomposition du piège dans l'ampoule A a été effectué par piégeage à l'azote liquide comme nous l'avons exposé précédemment (figure 6a). Les expériences de décomposition d'une durée de deux heures étant trop courtes pour avoir une quantité suffisante de gaz pour l'analyse par spectrométrie de masse (la pression dans l'ampoule est de 0,3 à 0,4 Torr) nous les avons prolongées à quatre heures. Les analyses ainsi effectuées confirment bien les attributions déjà effectuées pour les produits volatils tels que l'éthylène, l'acétylène, l'acide cyanhydrique, le 1,3-butadiène et le 1-butène-3-yne. Les enregistrements des courants ioniques totaux nous permettent d'affirmer que les quantités d'éthylène et de 1-butène-3-yne sont très faibles par rapport aux autres produits.

Si l'on se réfère aux spectres de masse obtenus à partir de l'analyse directe de la phase gazeuse, nous voyons que l'augmentation des rapports m/q à 700°C est bien liée à l'apparition de produits nouveaux dus à la décomposition de la 2,2'-bipyridine. Toutefois les analyses effectuées à 400°C, 500°C et 600°C font ressortir que la 2,2'-bipyridine ne se décompose pas à ces températures puisque les produits identifiés sont identiques à ceux détectés lors de la sublimation de la 2,2'-bipyridine sans décomposition. Pour les autres températures, on peut interpréter la décomposition thermique de la 2,2'-bipyridine par la perte de molécules telles que $H - C \equiv N$ et $HC \equiv CH$ thermiquement très stables. Le schéma de décomposition proposé est représenté dans le TABLEAU VIII.

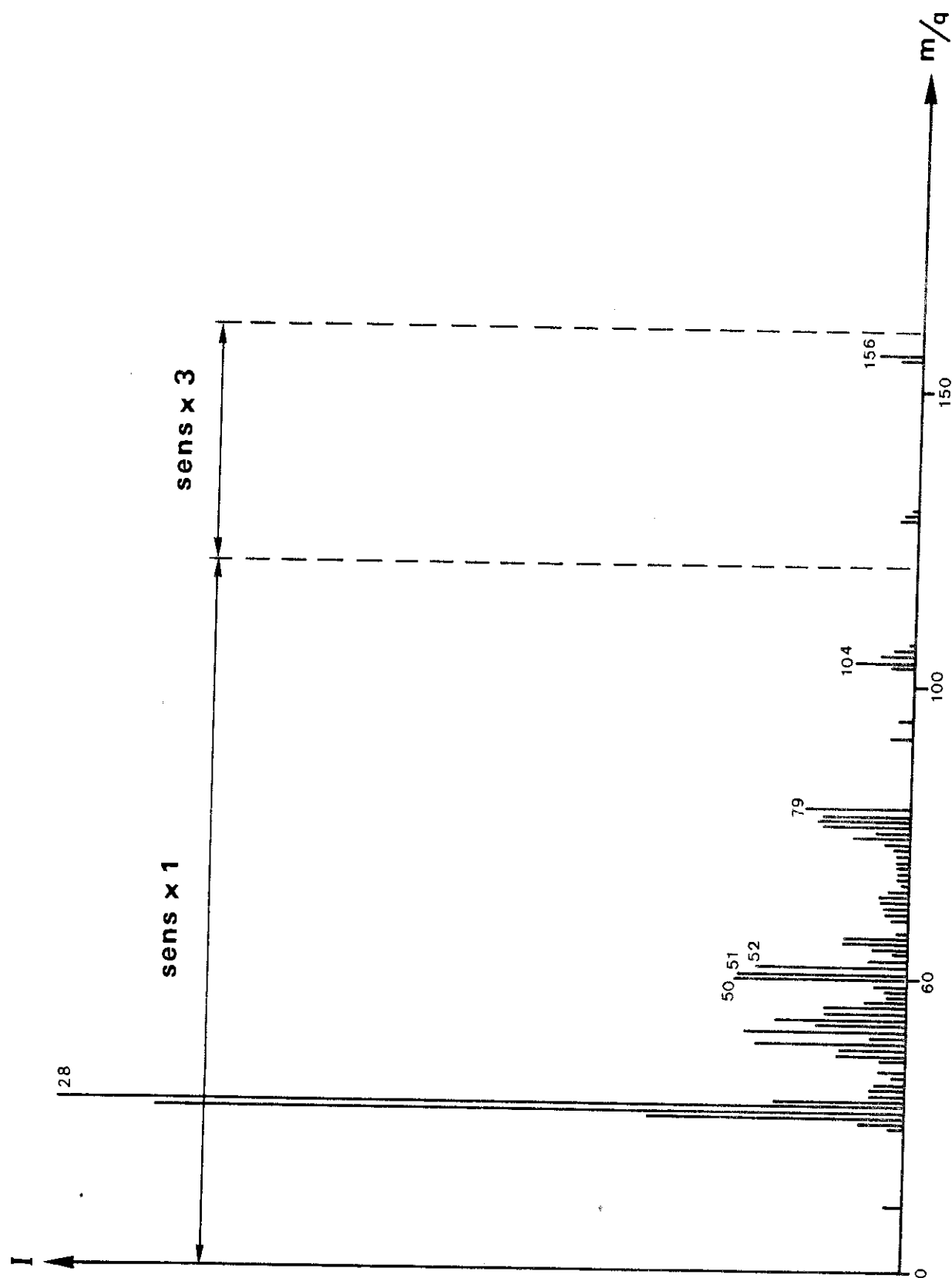


Figure 9a: Spectre de masse des produits de décomposition de la 2,2'-bipyridine.
($T^{\circ}C = 700$, $P = 4 \times 10^{-4}$ Torr)

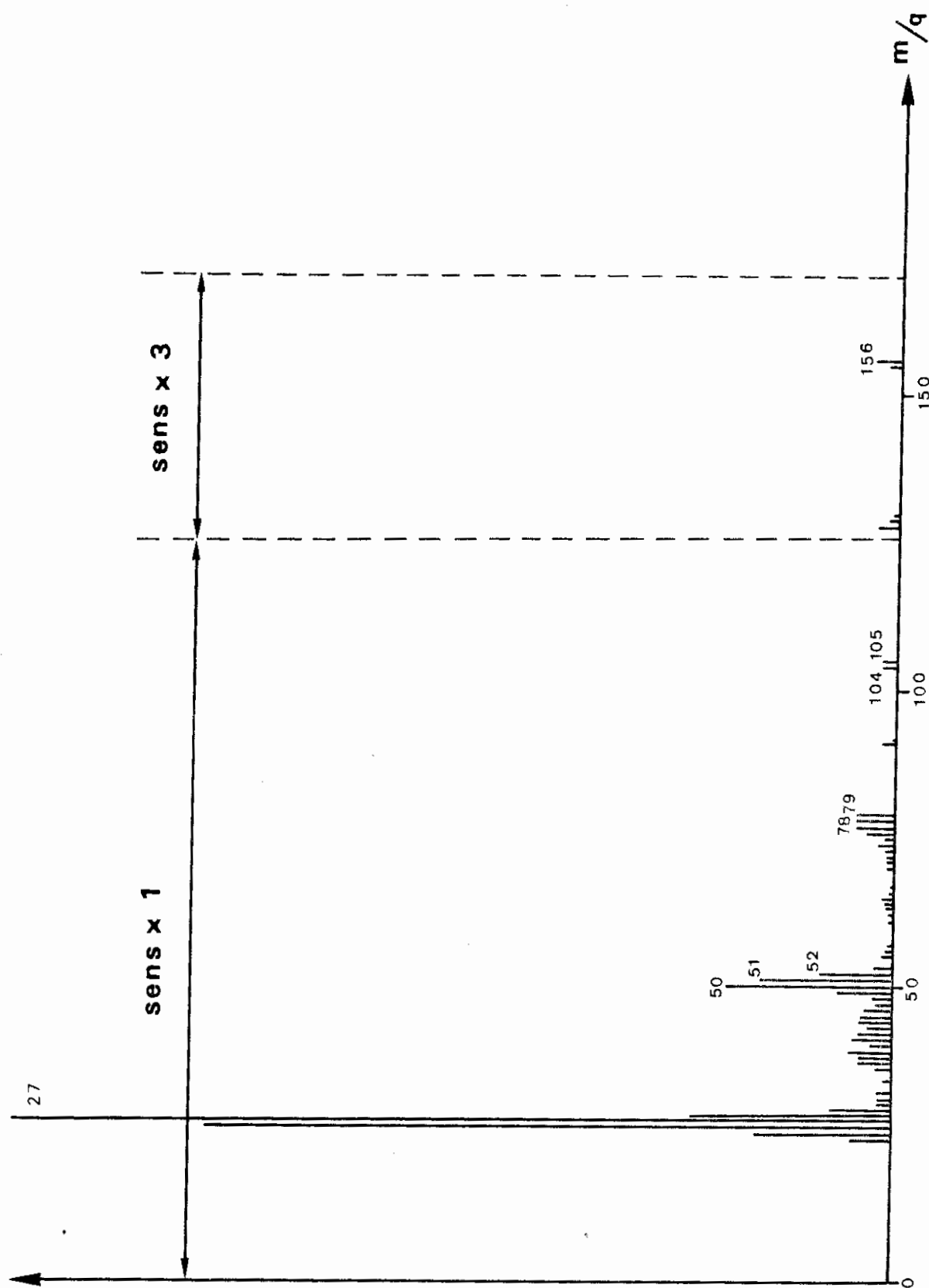


Figure 9b: Spectre de masse des produits de décomposition de la 2,2'-bipyridine.
($T^{\circ}C = 800$, $P = 4 \times 10^{-4}$ Torr)

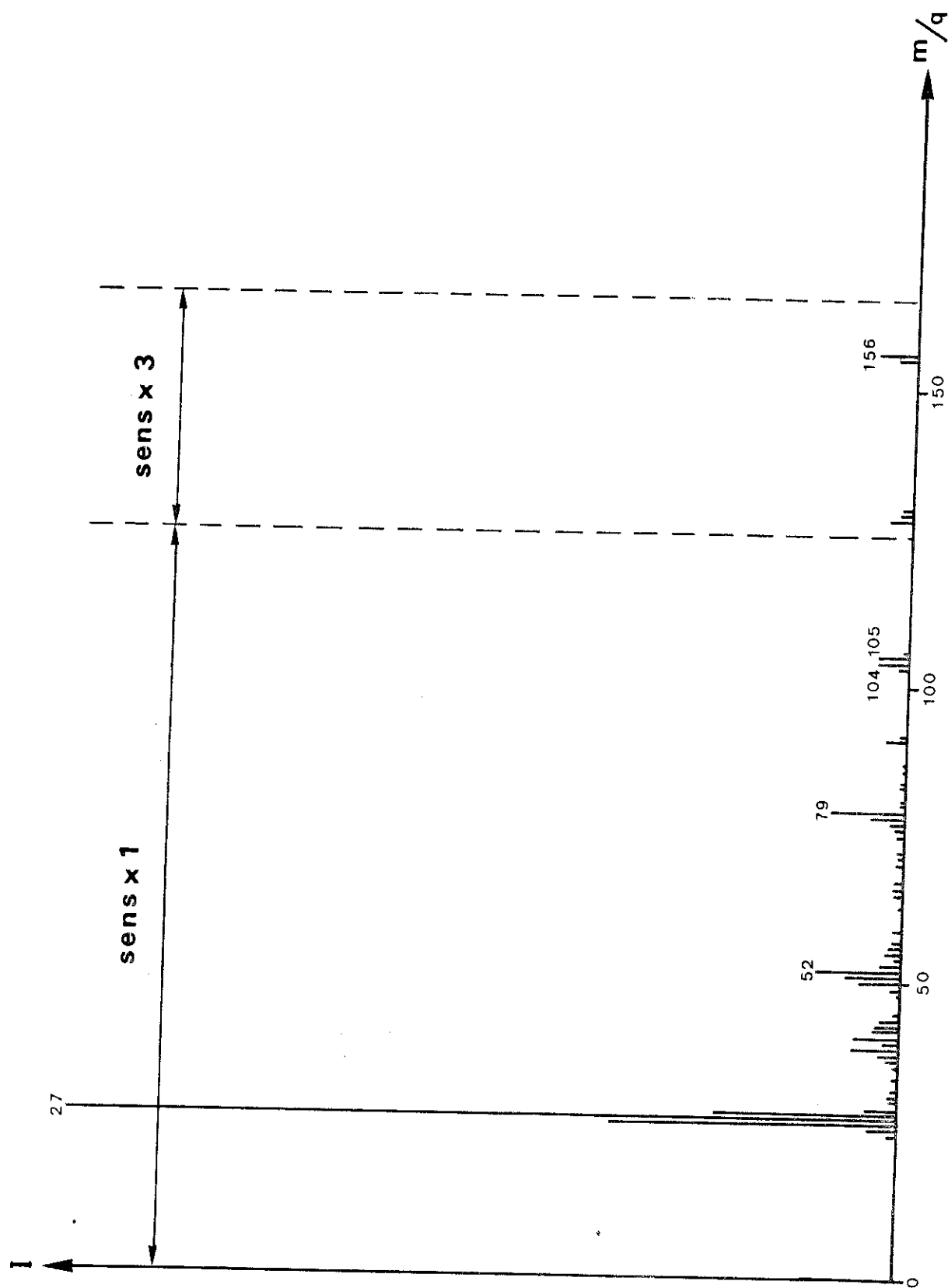


Figure 9c: Spectre de masse des produits de décomposition de la 2,2'-bipyridine.
($T^{\circ}C = 900$, $P = 4 \times 10^{-4}$ Torr)

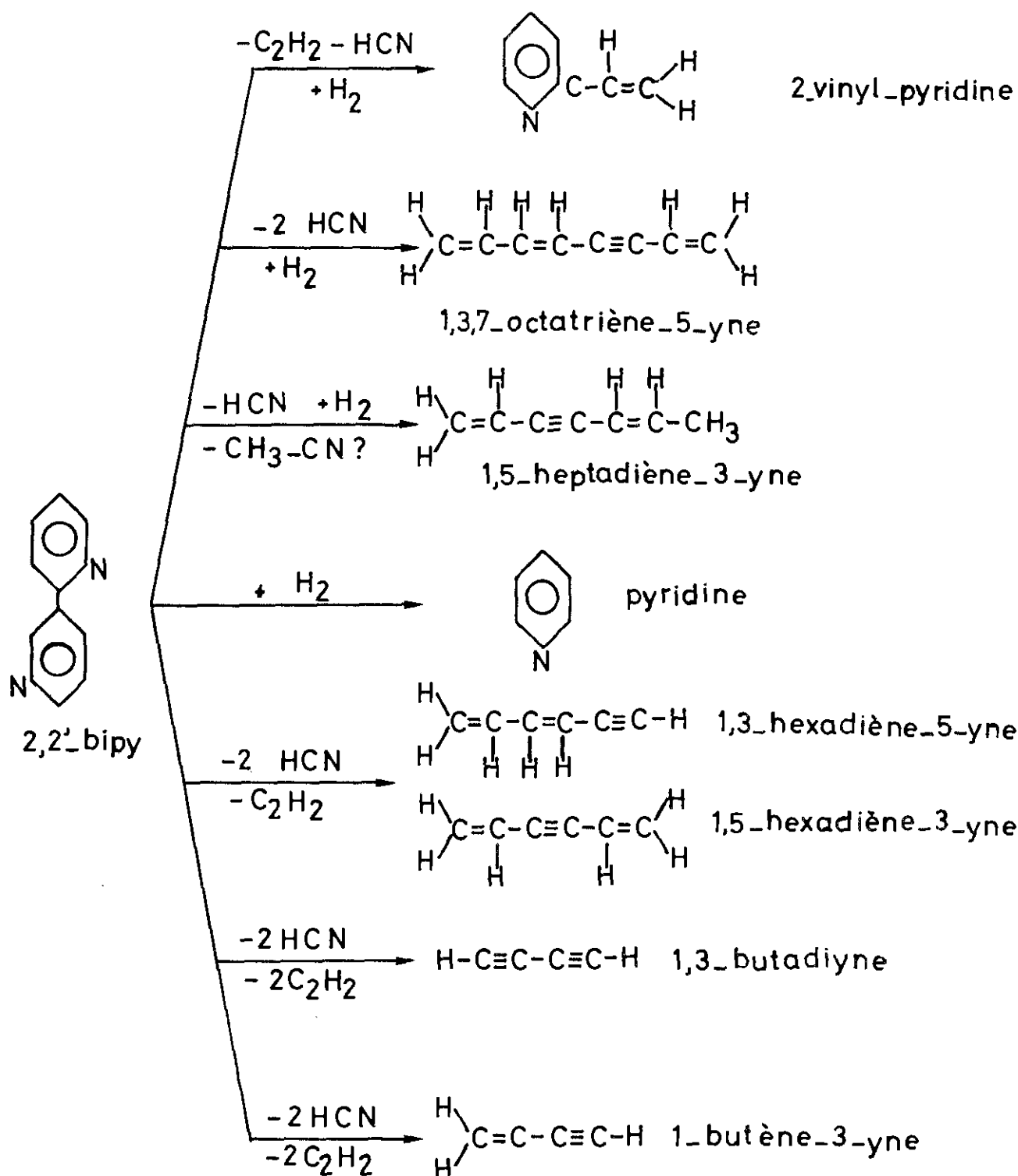


TABLEAU VIII : Schéma de décomposition thermique de la 2,2'-bipyridine d'après les produits identifiés dans la phase gazeuse.

En conclusion, la 2,2'-bipyridine est une molécule stable qui ne commence à se décomposer notablement qu'à partir de 700°C à une pression de 4×10^{-4} Torr. Les produits de décomposition obtenus sont également stables et les molécules légères comme l'acide cyanhydrique, l'acétylène et le 1,3-butadiyne représentent la majorité des gaz de décomposition. Toutefois cette décomposition n'est pas importante puisqu'elle a été estimée en fonction de la sensibilité du spectromètre de masse inférieure ou au plus égale à 6 % pour les températures égales ou supérieures à 700°C. Enfin il faut noter que la différence entre le centre et les parois du tube réactionnel est d'environ 40°C. Il ressort de ceci que les gaz provenant de la décomposition thermique de la molécule de 2,2'-bipyridine résultent d'un phénomène global dans lequel il est difficile d'apprécier la contribution de la réaction hétérogène, ayant lieu sur les parois du réacteur en silice, dans la nature des gaz. Nous pouvons seulement dire que pour des températures de décomposition inférieures à 550°C nous n'observons pas de différence dans la nature des gaz de décomposition si l'on emploie un tube réactionnel en verre "Pyrex" ou en silice. Pour cette raison et pour des raisons d'ordre technique l'étude de la décomposition thermique de la molécule $[Ti(bipy)_3]$ a été abordée dans un appareillage en verre "Pyrex".

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION
THERMIQUE DE $[\text{Ti}(\text{BIPY})_3]$

III-1 GENERALITES SUR LES DEPOTS CHIMIQUES A PARTIR DE LA PHASE VAPEUR

Dans les réactions de dépôts chimiques à partir de la phase vapeur, les conditions expérimentales choisies peuvent avoir une importance primordiale sur la nature et la qualité des revêtements réalisés. Les paramètres tels que la température, la pression, la durée de séjour des gaz dans la zone réactionnelle, la qualité du substrat et la géométrie de l'enceinte réactionnelle peuvent influencer sur la pureté, la cristallisation, l'homogénéité, l'uniformité et l'adhérence des dépôts.

La température. Pour un dépôt donné, c'est certainement le paramètre le plus important. De basses températures devraient conduire à une mauvaise cristallisation, les atomes venant se déposer à la surface n'ayant pas l'énergie suffisante pour migrer et s'organiser. A la limite, nous obtenons des matériaux amorphes. Une température élevée produirait l'effet inverse, mais dans le cas où l'on emploie des composés organométalliques, elle est à éviter car les entités organiques peuvent à ce moment là subir une décomposition et inclure des impuretés dans les dépôts. D'autre part, si la température du substrat est trop élevée, la décomposition du composé organométallique pourrait avoir lieu dans la phase gazeuse plutôt qu'à la surface du substrat et conduirait alors à des dépôts peu adhérents. Comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction, une basse température de dépôt n'est pas favorable à une bonne désorption des entités organiques. Il faut donc trouver une température adéquate pour laquelle la désorption s'effectue convenablement, sans décomposition et germination dans la phase gazeuse.

La pression. Dans notre cas, la pression mesurée dans l'enceinte de décomposition sera indicatrice de la pression des gaz de décomposition et de la 2,2'-bipyridine. Une basse pression sera donc représentative d'une faible quantité de gaz libéré et leur élimination de la zone réactionnelle sera plus facile. Cependant la sublimation de $[Ti(bipy)_3]$ sera lente et la durée de

l'expérience de décomposition sera plus longue. A basse pression, le libre parcours moyen des molécules augmente. On évite ainsi les chocs avec les parois de l'appareillage et avec d'autres molécules, diminuant la probabilité d'une scission avant d'arriver sur le substrat. Cependant, le contact molécule - substrat sera également amoindri entraînant un rendement faible en décomposition.

L'état chimique et physique du substrat. Le substrat utilisé doit être aussi pur que possible. Les impuretés à sa surface doivent être éliminées et celle-ci doit être exempte de défauts physiques (rayures) pour éviter des germinations préférentielles. D'autre part, certains substrats peuvent catalyser la décomposition de certains composés organométalliques, nous avons alors une croissance de dépôt rapide au début puis qui peut ralentir et même être bloquée. D'autres substrats peuvent aider à la décomposition des entités organiques libérées lors de la pyrolyse et par voie de conséquences provoquer l'introduction d'impuretés dans le revêtement.

La géométrie de l'enceinte réactionnelle. Ce facteur a son importance car c'est lui qui dicte le temps de séjour des gaz au voisinage immédiat du substrat. Une bonne évacuation des espèces organiques empêchera évidemment l'inclusion d'impuretés dans les dépôts.

La pureté du produit de départ. Une bonne pureté est nécessaire pour éviter que des produits contenus dans le composé de départ produisent des réactions parasites et soient générateurs d'impuretés.

D'après les remarques énumérées ci-dessus, nous pouvons déterminer les meilleures conditions d'obtention d'un bon dépôt. En premier lieu, il faut que le produit de départ soit pur. Dans le cas de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$, nous avons vu qu'une sublimation était suffisante pour le purifier. L'utilisation d'un substrat inerte c'est à dire n'ayant aucune action avec $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ ou les sous-produits de décomposition à la température de dépôt nous permettra d'étudier seulement l'influence de la température et de la pression sur les mécanismes de décomposition sans prendre en compte d'autres paramètres. Quant à la

pression nous serons plutôt enclins à travailler à basse pression ($< 10^{-4}$ Torr) pour éviter une décomposition de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ pendant sa sublimation.

III-2 LES DIFFERENTS DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX UTILISES POUR LES EXPERIENCES DE DECOMPOSITION DE $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$

Les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude de la décomposition thermique de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ ont évolué au cours du temps. Leur présentation est nécessaire car le type de dépôt obtenu change en fonction du dispositif utilisé.

III-2-1 Premier dispositif expérimental

Les premières expériences de décomposition de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ ont été effectuées dans un tube en verre "Pyrex" de diamètre intérieur 22 mm. Un schéma de l'appareillage est représenté figure 10.

L'ampoule A dans laquelle est stocké $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ est soudée au tube de verre "Pyrex" de diamètre intérieur 22 mm ayant un étranglement à l'une de ses extrémités. Les fours FI et FII assurant respectivement la sublimation et la décomposition de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ sont régulés par les ensembles Reg I et Reg II dont les thermocouples Th I et Th II sont positionnés entre les fours et le tube. Les substrats à recouvrir sont placés dans une nacelle en silice située au niveau du four II. Le vide est effectué par un ensemble de pompage assurant un débit de 600 l/s au niveau de la pompe à diffusion d'huile. La pression mesurée par une jauge du type "Penning" placée entre le piège et le système de pompage ne donnera pas d'indication significative sur la valeur de la pression régnant dans l'enceinte de décomposition.

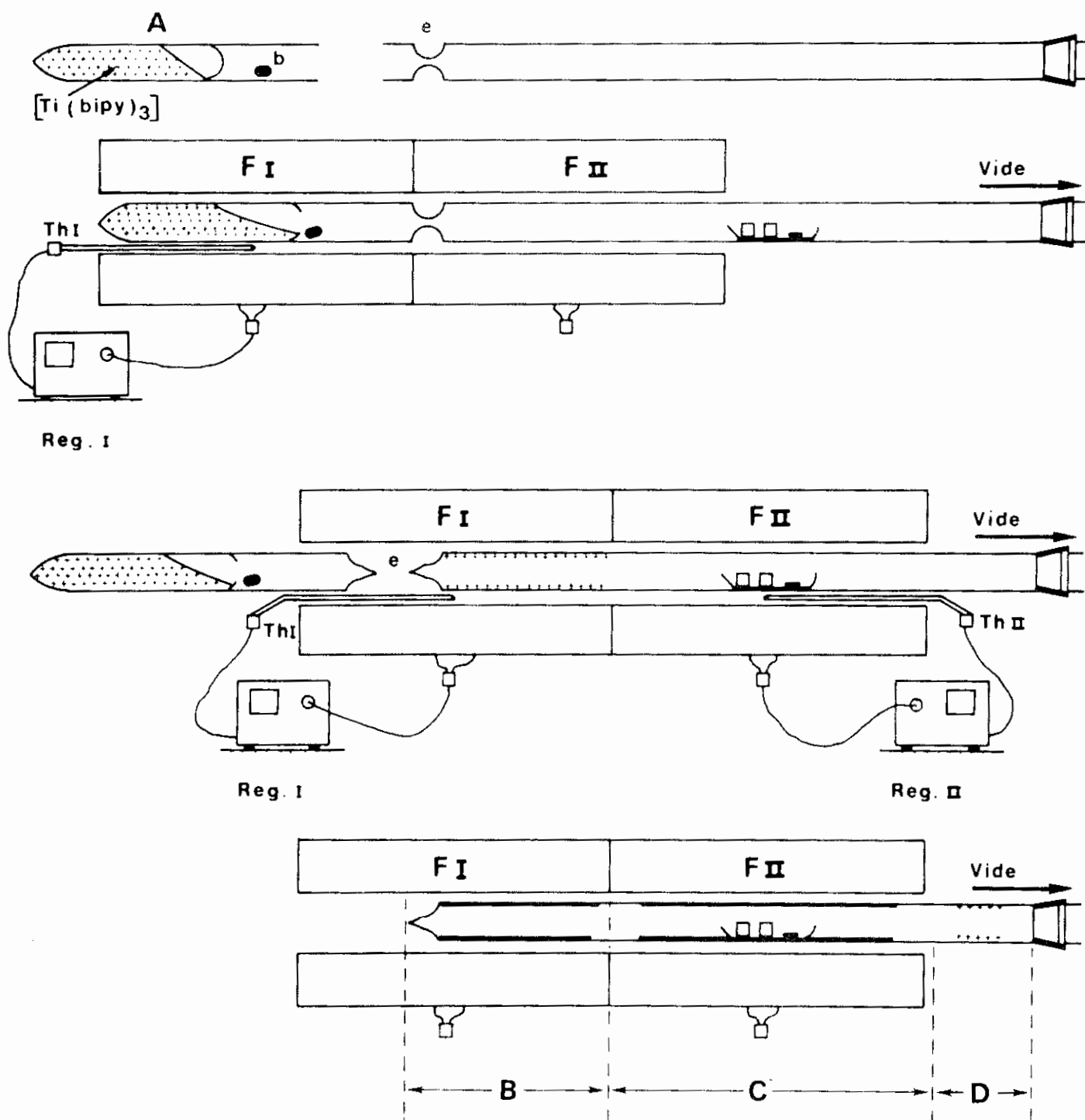


Figure 10 : Premier dispositif expérimental de décomposition de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$

Ce premier dispositif très simple dans sa conception et présentant de nombreuses imperfections a été amélioré par la suite.

III-2-2 Deuxième et troisième dispositifs expérimentaux

Dans ces deux dispositifs, les systèmes de piègeage et d'analyse des gaz de décomposition sont identiques à ceux utilisés pour l'étude de la décomposition thermique de la 2,2'-bipyridine présentée dans le deuxième chapitre de ce travail.

Dans ces deux dispositifs que nous appellerons "dispositif vertical" (figure 11a) et "dispositif horizontal" (figure 11b), le tube réactionnel toujours en "Pyrex" a un diamètre intérieur de 38 mm. Dans le premier, seuls des substrats de forme cylindrique ou pouvant épouser une forme cylindrique pourront être recouverts alors que le second permettra d'effectuer des dépôts sur des substrats de formes variées. Les différences entre ces deux appareillages ne résident pas seulement dans la géométrie au niveau de la décomposition. En effet, dans le dispositif vertical, les molécules du composé organométallique seront soumises à l'approche du substrat à un gradient de température d'environ 100°C par centimètre alors que dans le dispositif horizontal ce gradient est à peu près de 50°C par centimètre. Ce calcul est valable pour une valeur de la température de décomposition de 500°C et change évidemment pour des valeurs différentes. A part ceci, ces deux dispositifs possèdent les mêmes caractéristiques techniques. La partie B sert au stockage de $\text{[Ti(bipy)}_3\text{]}$ devant être sublimé et est chauffée par le four E. Le four FI est utilisé pour la deuxième sublimation du produit dont la décomposition est effectuée au niveau du four FII. La chauffe du four FI est régulée en fonction de la pression régnant dans l'enceinte, grâce au système jauge (J), Reg I et P. De cette façon nous pouvons effectuer des expériences à pression constante. Le four FII servant au chauffage des substrats est régulé par l'ensemble Reg II dont le thermocouple Th II (alume1 - chromel) est situé à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle au niveau des substrats.

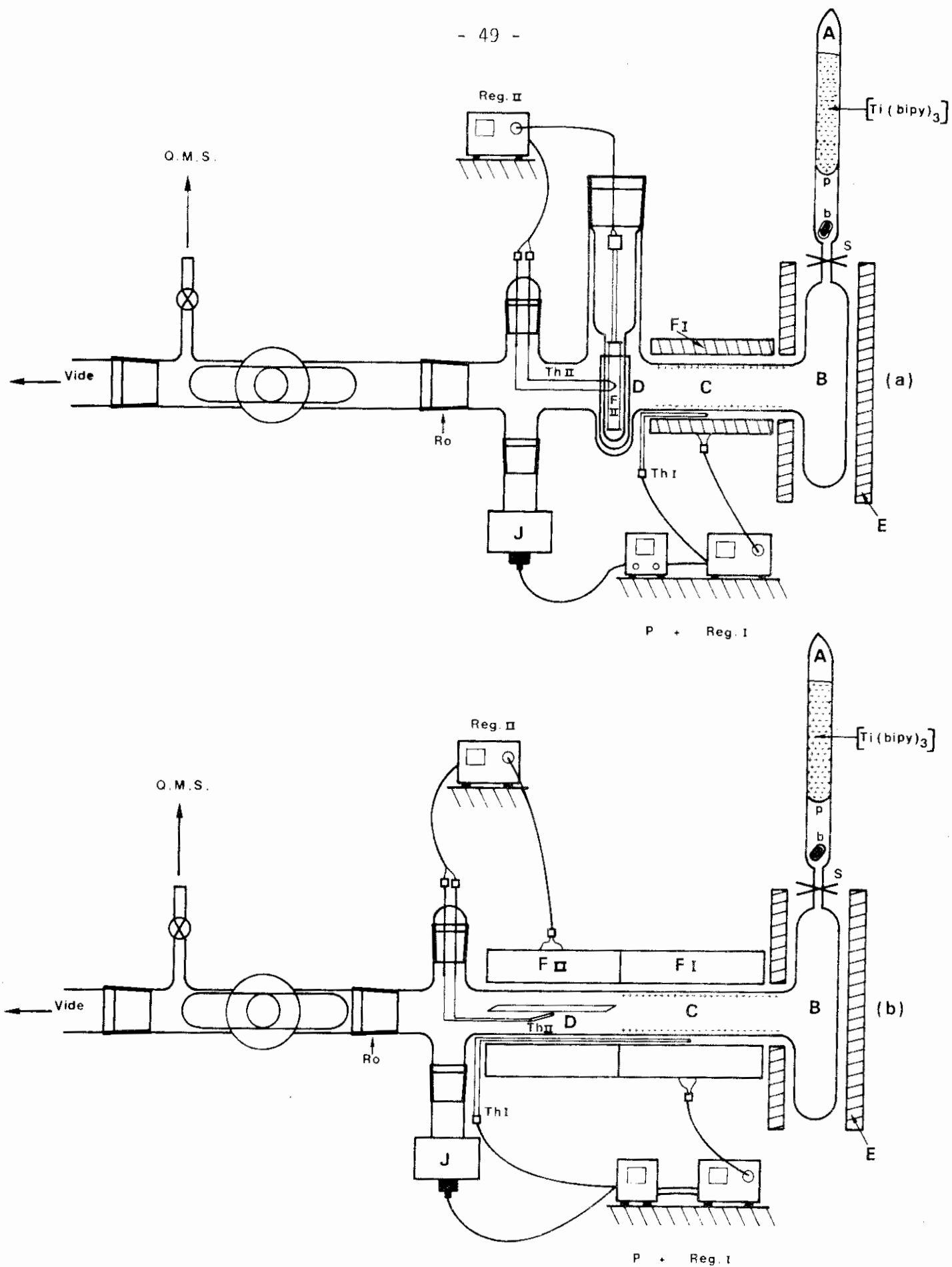


Figure 11 : Dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude de la décomposition de $[Ti(bipy)_3]$

(a) "dispositif vertical"

(b) "dispositif horizontal"

III-2-3 Substrats utilisés et préparation

Les substrats utilisés lors des différentes expériences de dépôt chimique en phase vapeur à partir de la décomposition thermique de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ sont très variés et sont présentés dans le TABLEAU IX en fonction de l'appareillage.

Dispositif expérimental	Substrats utilisés
1er dispositif	titane, cuivre, mica, "Pyrex", silice
Dispositif vertical	cuivre "Pyrex" silice KBr
Dispositif horizontal	cuivre, KBr, NaCl, "Pyrex", silice

TABLEAU IX : Différents types de substrats utilisés en fonction de l'appareillage

Les substrats de verre "Pyrex" et de silice ont été nettoyés par ébullition dans l'acide sulfurique puis dans l'eau distillée. Le chlorure de sodium dont la croissance a eu lieu dans l'eau distillée se présente sous forme de cristaux cubiques et parallélépipédiques et sont utilisés après un séchage sous vide secondaire ($\approx 1 \times 10^{-7}$ Torr) à 300°C. Le bromure de potassium provient de fenêtres de cellules infra-rouge et la surface exposée au dépôt a été obtenue par clivage juste avant l'expérience. Dans le premier dispositif expérimental, le substrat de titane provient d'un échantillon aminci par bombardement ionique, il présente donc une surface propre et le cuivre est celui

des grilles porte - échantillon d'un microscope électronique. Dans les dispositifs verticaux et horizontaux, le cuivre utilisé a une pureté de 99,9 % et a été fourni par la Société "Goodfellow metals LTD" et se présente sous forme de feuilles de 0,05 mm d'épaisseur.

III-3 DEROULEMENT DES EXPERIENCES DE DECOMPOSITION SUIVANT LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE

Nous décrivons le déroulement d'une expérience de décomposition dans chaque type d'appareillage utilisé

III-3-1 Expérience de décomposition dans le premier dispositif expérimental

L'ampoule A renfermant $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ et les substrats à recouvrir étant positionnés comme indiqué dans le paragraphe précédent, l'appareillage est vidé et la pression est environ de 10^{-2} Torr. Le produit à décomposer est alors mis en communication avec le reste de l'appareillage en brisant la paroi faible de l'ampoule A à l'aide du barreau aimanté b (figure 10). Dès que la pression atteint la valeur de 1×10^{-7} Torr, le chauffage de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ est assuré par le four FI positionné au niveau de l'ampoule A. La montée en température est progressive pour éviter une décomposition du produit. Malgré cette précaution, une quantité notable de 2,2'-bipyridine vient se condenser dans le piège plongé dans l'azote liquide dénotant une décomposition d'une certaine quantité de produit de départ. La température du four est montée jusqu'à 300°C, température à laquelle nous considérons qu'il n'y a plus de composé à sublimer. Le résidu de sublimation restant dans l'ampoule A est alors éliminé par scellement en e. La première sublimation de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ terminée,

l'expérience est poursuivie comme suit. Le four FI est avancé au niveau de la partie B et le four FII se retrouve au niveau de la partie C dans laquelle est située la nacelle en silice contenant les substrats. Quand la pression est de 1×10^{-7} Torr, le four II est alimenté et dès qu'il a atteint la température à laquelle doit avoir lieu la décomposition, le four FI est à son tour mis sous tension provoquant la sublimation de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$. A la fin de l'expérience, nous observons dans la partie B du tube une couche noire provenant d'une décomposition partielle de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$; ceci nous indique que la pression dans le tube est supérieure à 1×10^{-4} Torr. Un revêtement noir brillant recouvre la partie C, alors que la zone D est, suivant la température de décomposition, tapissée d'une couche violette de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ ou non. Dès l'ouverture de l'enceinte réactionnelle à l'atmosphère, les produits situés en B et D évoluent au contact de l'air.

La nacelle en silice et les substrats tels que le verre, le titane et le mica sont recouverts d'une couche brillante, homogène et adhérente d'aspect métallique. Les autres substrats, c'est à dire les cristaux de KCl et le cuivre, sont recouverts d'un revêtement gris mât qui se détache facilement de son support.

III-3-2 Expérience de décomposition dans les deuxième
(dispositif vertical) et troisième (dispositif horizontal)
dispositifs expérimentaux

L'ampoule A contenant $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ est soudée à une extrémité de la partie B figure 11. Le produit est transféré sous vide primaire (10^{-2} Torr) de A en B en cassant la paroi faible p à l'aide d'un barreau aimanté b actionné de l'extérieur. Dès que la pression est inférieure à 1×10^{-4} Torr, le chauffage de l'enveloppe E est mis en route pour une première sublimation de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ qui vient alors se déposer sur les parties froides de la zone C. Pour éviter une décomposition prématurée de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$, la montée en température de la partie B est surveillée de façon à ce que la pression ne remonte pas au-dessus

de 1×10^{-4} Torr. Le résidu de sublimation est récupéré dans l'ampoule A par rotation de l'ensemble du tube autour du rodage Ro puis éliminé par scellement en S. Le piège dans lequel sont condensés les solvants de synthèse (alcool absolu et T.H.F) et de la 2,2'-bipyridine provenant d'une légère décomposition de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ est nettoyé avant de poursuivre l'expérience. Le piège remis en place, l'ensemble réactionnel est dégazé jusqu'à ce que la pression de 1×10^{-7} Torr soit atteinte. Le four FII est alors mis sous tension et dans un premier temps réglé à 520°C pour assurer un dégazage des substrats puis dans un deuxième temps réglé à la température de décomposition désirée dès que la pression atteint à nouveau la valeur de 1×10^{-7} Torr. A ce moment là, la sublimation du composé organométallique de la partie C vers la partie D est effectuée par le four FI dont la montée en température est réglée en fonction de la pression régnant dans l'enceinte. La partie B est maintenue à 250°C pour éviter que $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ vienne s'y déposer. Les sous-produits de décomposition sont récupérés dans le piège par refroidissement à l'azote liquide et analysés par la suite de la façon décrite dans la partie traitant de la décomposition thermique de la 2,2'-bipyridine. L'expérience de dépôt est terminée dès que la pression prend des valeurs inférieures à la valeur de consigne, montrant ainsi qu'il n'y a plus de décomposition.

Avec de tels dispositifs expérimentaux, dans lesquels la sublimation de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ est effectuée en contrôlant continuellement la pression et en la maintenant inférieure à 1×10^{-4} Torr, la deuxième sublimation est quantitative. En effet on ne note pas de résidu au niveau de la zone C. Dans le "dispositif horizontal", outre les substrats, le tube réactionnel est également recouvert d'un dépôt, alors que dans le "dispositif vertical", seul le substrat, auquel nous faisons subir une rotation d'à peu près 30° toutes les cinq minutes, est revêtu. Cette rotation, comme nous la verrons plus loin entraîne des variations dans la régulation de la température au niveau du substrat.

En résumé, trois types d'appareillage ont donc été utilisés, leurs caractéristiques techniques sont rassemblées dans le TABLEAU X.

Appareillage	Ø (mm) tube réactionnel	Pression (Torr)	Mode de Chauffage	Contrôle de Température	Substrats
1er dispositif	22	$> 10^{-4}$ non contrôlée	Four horizontal	Th externe	Titane, cuivre, mica, "Pyrex", silice.
Dispositif vertical	38	$< 10^{-4}$ contrôlée	Four vertical	Th interne	cuivre, "Pyrex" silice, KBr, NaCl
Dispositif horizontal	38	$< 10^{-4}$ contrôlée	Four horizontal	Th interne	cuivre, KBr, NaCl, "Pyrex", silice.

TABEAU X : Caractéristiques techniques des différents types d'appareillages utilisés.

III-4 PREMIERES ETUDES DES DEPOTS

Pour essayer de déterminer la nature des couches obtenues sur les différents substrats, plusieurs techniques ont été utilisées, parmi lesquelles la diffraction des rayons X et la diffraction des électrons.

III-4-1 Etude des dépôts obtenus dans le 1er type d'appareillage

Les expériences de diffraction des rayons X effectuées sur des substrats montrent qu'il n'y a aucune raie de diffraction. Cependant, les clichés obtenus par diffraction des électrons sont identiques quel que soit le substrat utilisé et présentent des halos. Ce fait montre l'existence de très petits cristallites. L'interprétation de ces clichés indexables dans un système cubique à faces centrées nous fait penser en raison des éléments en présence dans le produit de départ à la formation de carbure, de nitrure ou de carbonitrure de titane. Quelle que soit la température de la réaction de dépôt chimique à partir de la phase gazeuse, le dépôt présente toujours le même spectre de diffraction. La pression à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle est supérieure à 1×10^{-4} Torr comme nous l'avons signalé plus haut. Dans la figure 12 sont représentés les micrographies et les clichés de diffraction d'un film mince obtenu à 470°C sur un substrat de cuivre constitué par la grille porte échantillon du microscope électronique. La figure 12 a₂ représente le cliché de diffraction du dépôt et la figure 12 b₂, celui du dépôt recristallisé par chauffage sous le faisceau des électrons du microscope électronique. La détermination des distances interréticulaires (d_{hkl}) a été faite à partir de la constante de diffraction λL ($Rd = \lambda L$) déterminée sur un échantillon référence d'aluminium dont le spectre de diffraction a été enregistré immédiatement après ceux des dépôts. Les distances interréticulaires déterminées à partir des clichés figure 12 a₂ et figure 12 b₂ sont rassemblées dans le tableau XI et comparées à celles du carbure et du nitrure de titane déterminées à partir du paramètre de la maille cubique donnée par RAMQVIST (40).

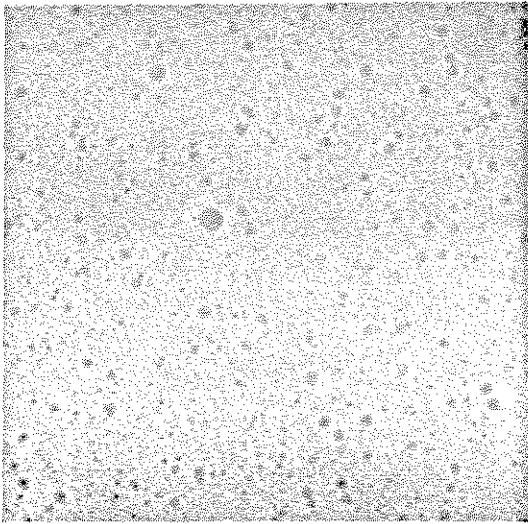


Figure 12a₁

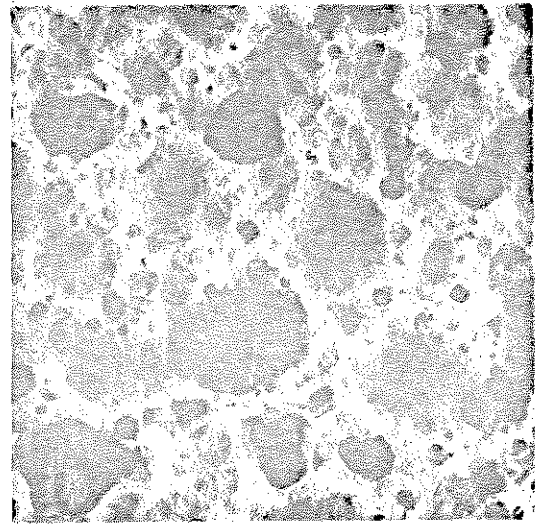


Figure 12b₁



Figure 12a₂



Figure 12b₂

Figure 12 : Micrographies et clichés de diffraction des électrons d'un dépôt réalisé sur un substrat de cuivre ($T = 470^{\circ}\text{C}$, $p > 1 \times 10^{-4}$ Torr)
a₁ : micrographie avant cristallisation (x 38800)
a₂ : cliché de diffraction des électrons avant cristallisation
b₁ : micrographie après cristallisation (x 38800)
b₂ : cliché de diffraction des électrons après cristallisation

$$\text{TiC}_{0,967} \quad a = 4,3278 \pm 0,0002 \text{ \AA} \quad (40)$$

$$\text{TiN} \quad a = 4,2416 \pm 0,0001 \text{ \AA} \quad (40)$$

h k l	111	200	220	113	222	400	331	420	422	115 333
d_{hkl} TiC Å	2,498	2,164	1,530	1,305	1,249	1,082	0,993	0,967	0,883	0,833
d_{hkl} TiN Å	2,449	2,121	1,499	1,279	1,224	1,060	0,973	0,948	0,866	0,816
d_{hkl} Dépôt avant cristal.	2,46	2,15	1,52		1,26	1,07				
d_{hkl} Dépôt après cristal.	2,49	2,16	1,52	1,29	1,25	1,07	0,98	0,96	0,88	0,83

TABEAU XI : Distances interréticulaires (d_{hkl}) déterminées à partir des clichés de diffraction des électrons

Bien que l'on observe un écart pour certaines valeurs des distances interréticulaires des dépôts par rapport à celles du carbure de titane, il nous semble raisonnable de penser que l'on a bien affaire à TiC, d'autant plus que les revêtements obtenus ont un aspect métallique gris ressemblant plus à TiC

qu'à TiN qui lui est jaune. Pour expliquer la formation de carbure de titane pendant la réaction de dépôt chimique à partir de la phase gazeuse, il faut donc admettre que la molécule de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ est complètement dissociée et que les gaz de décomposition réagissent ensuite avec le métal. Pour essayer d'éviter ces réactions secondaires, nous pensons qu'une meilleure évacuation des gaz de décomposition est nécessaire. Nous avons donc étudié la décomposition thermique de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ dans des tubes réactionnels ayant un diamètre intérieur plus important (38 mm au lieu de 22 mm) et régulé la pression de décomposition pendant toute la durée de l'expérience.

III-4-2 Etude des dépôts obtenus dans le "dispositif vertical"

Dans ce type d'appareillage, le chauffage de décomposition est situé au milieu du réacteur donc sur le trajet des molécules de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ sublimées. Ce système a été adopté

premièrement : pour éviter que les revêtements se déposent sur les parois du tube, entraînant ainsi un meilleur rendement en décomposition.

deuxièmement : pour que les molécules de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ soient soumises à un front chaud contrairement aux expériences décrites précédemment où elles étaient chauffées progressivement avant d'atteindre la température de décomposition fixée.

L'adaptation d'une jauge à vide sur le tube de décomposition (figure 11) mesurant en permanence la pression et régulant le chauffage de sublimation en fonction de ce paramètre nous permet d'effectuer des expériences de décomposition à pression constante. Les expériences de décomposition réalisées avec un tel système ont conduit à des revêtements sur différents substrats tels que le verre "Pyrex", la silice, le cuivre, le bromure de potassium et le chlorure de sodium.

La décomposition de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ commence dès 370°C à la pression de 1×10^{-5} Torr, mais les films obtenus sont très minces. Le rendement en décomposition est très faible, une quantité importante de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ passe au niveau du four FII (figure 11) sans se décomposer pour venir se déposer sur les parois froides du tube. La décomposition devient quantitative à partir de 440°C avec cet appareillage. Les dépôts effectués à des températures supérieures à 500°C et dans des domaines de pression allant de 1×10^{-5} à 2×10^{-5} Torr et de 8×10^{-5} à 1×10^{-4} Torr sur des substrats en silice contiennent du carbure de titane cristallisé. Cette phase a été identifiée par diffraction des rayons X sur des dépôts décollés de leur substrat par attaque à l'acide fluorhydrique. Les raies de diffraction se présentent sous forme de halos.

L'analyse du carbone, de l'azote et de l'hydrogène a été effectuée sur les dépôts décollés de leur substrats à l'acide fluorhydrique et les résultats sont rassemblés dans le TABLEAU XII.

Conditions expérimentales		% C	% N	% H	% Ti 100-(% C + % N + % H)	Phase identifiée par rayons X
t°C	Pression en Torr					
555	10^{-5} à 2×10^{-5}	25,8	4,2	0,6	69,4	TiC
555	10^{-5} à 2×10^{-5}	25,4	4,2	0,6	69,8	TiC
555	10^{-5} à 2×10^{-5}	21,9	4,2	0,4	73,5	TiC
555	8×10^{-5} à 10^{-4}	20,2	4,2	0,2	75,4	TiC
500	8×10^{-5} à 10^{-4}	29,4	5,6	0,4	64,6	Pas de raies de diffraction
500	8×10^{-5} à 10^{-4}	28,0	5,3	0,5	66,2	
500	10^{-5} à 2×10^{-5}	23,6	4,1	0,7	71,6	

TABLEAU XII : Analyses des dépôts décollés de leur substrat par attaque à l'acide fluorhydrique. (l'erreur sur les pourcentages du carbone de l'azote et de l'hydrogène est de $\pm 0,3$)

Nous voyons d'après le tableau XII que pour des températures supérieures à 500°C, nous obtenons du carbure de titane alors que vers 500°C, nous n'observons pas de raies de diffraction dans le spectre des rayons X. D'autre part, l'analyse élémentaire des dépôts met en évidence en plus du carbone la présence d'azote et d'hydrogène en faible quantité. Si la phase TiC était pure, elle ne devrait contenir ni azote ni hydrogène, et de plus le pourcentage de carbone devrait au maximum être de 20 %. Dans l'hypothèse de la formation d'un carbonitrure de titane de formule TiC_xN_y (avec $x + y \approx 1$), le pourcentage de carbone serait encore plus bas puisque inférieur à 20 %. La présence d'hydrogène pourrait nous faire conclure à la présence de molécules organiques dans le dépôt, mais elle pourrait dans ce cas être due aussi à la mauvaise élimination de l'acide fluorhydrique par rinçage à l'eau ou à la présence d'eau.

Pour vérifier si l'action de l'acide fluorhydrique lors du décollage des dépôts n'a pas entraîné la dissolution de titane métallique, des dosages de cet élément ont été effectués par oxydation des revêtements préparés à 550°C par chauffage à l'air à 800°C dans un four. Les résultats de plusieurs analyses sont rassemblés dans le TABLEAU XIII.

Poids de dépôt (mg)	15,3	18,6	20,2	13,4	11,8
Poids de TiO_2 (mg)	17,5	22,2	25,5	15,5	13,9
% de titane	68,7	71,3	75,9	69,6	70,8

TABLEAU XIII : Dosage du titane (par oxydation à l'air) contenu dans les dépôts préparés à $t = 550^\circ C$ et $p = 1 \times 10^{-5}$ à 2×10^{-5} Torr.

A partir de ces résultats, nous voyons que le % de titane est du même ordre de grandeur que celui déduit de la différence $100 - (\% C + \% N + \% H)$ dans le TABLEAU XII, nous pouvons donc considérer les analyses du carbone et de l'azote comme représentatives de la composition du dépôt.

Pour lever l'ambiguïté demeurant au niveau de la présence ou non d'hydrogène, nous nous sommes affranchis de l'attaque à l'acide fluorhydrique en utilisant des substrats sur lesquels le revêtement n'est pas adhérent et peut être récupéré sans attaque chimique. Ces substrats sont le cuivre, le chlorure de sodium et le bromure de potassium. Les résultats des analyses du carbone, de l'azote et de l'hydrogène, provenant de dépôts effectués sur ces substrats, sont rassemblés dans le tableau XIV.

Substrat	% C	% N	% H	C/N	C/H	t°C	Pression Torr
NaCl	29,6	6,6	1,3	4,5	22,7	450	8×10^{-5} à 1×10^{-4}
	23,4	3,6	1,3	6,5	14,6	450	8×10^{-5} à 1×10^{-4}
KBr	28,1	6,1	0,6	4,6	46,8	450	8×10^{-5} à 1×10^{-4}
Cu	32,91	6,0	1,3	5,5	25,3	500	1×10^{-5} à 2×10^{-5}
	33,00	6,3	1,3	5,2	25,3	500	1×10^{-5} à 2×10^{-5}
2,2'-bipy	76,82	17,92	5,12	4,28	15,00		

TABLEAU XIV : Analyses de dépôts décollés des substrats sans attaque chimique (l'erreur sur les pourcentages du carbone de l'azote et de l'hydrogène est de $\pm 0,3$)

D'autre part, la diffraction des rayons X ne fait pas apparaître l'existence d'une phase cristallisée dans les dépôts énumérés dans le tableau XIV. A partir de ces résultats, nous pouvons affirmer sans ambiguïté qu'il y a de l'hydrogène dans les dépôts. Sur les substrats de cuivre, la quantité de carbone présente dans les dépôts est plus importante que sur les autres substrats. Si l'on fait les rapports des pourcentages de carbone, d'azote et d'hydrogène (tableau XIV) on s'aperçoit que ces valeurs sont proches de celles de la molécule de 2,2'-bipyridine pour le rapport C/N alors que le rapport C/H fait apparaître un déficit en hydrogène. Les expériences d'absorption dans l'infrarouge sur la pellicule décollée ne permettent pas de dire si un composé organique est inclus dans le dépôt. Cependant, ce "dispositif vertical" qui nous permet d'atteindre des températures de décomposition supérieures à celles que l'on utilisera dans le "dispositif horizontal" cité ci-dessous présente des inconvénients majeurs quant à la régulation de la température de décomposition. Si l'on considère le dessin du four de décomposition du "dispositif vertical", (figure 13) le thermocouple situé à l'intérieur du tube réactionnel est positionné au niveau du point *b*. La régulation de la résistance chauffante se fera donc en fonction de la température en ce point. Quand la sublimation de $\left[\text{Ti}(\text{bipy})_3 \right]$ est commencée, la majorité des molécules vient se décomposer sur la partie *a* qui est la plus exposée au flux gazeux. Quand on tourne l'ensemble substrat silice-four par rotation au niveau du rodage pour obtenir un revêtement aussi régulier que possible, la partie *a*, recouverte d'un dépôt vient dans la position *b* où est situé le thermocouple. L'index indicateur de température du régulateur chute alors d'environ 40°C à 50°C. Cet écart par rapport à la valeur de consigne entraîne la mise en chauffe de la résistance. A partir de ce moment là, la température du substrat au point *a* sera alors de 40°C à 50°C supérieure à la valeur de consigne. Avec un tel système, nous voyons que la régulation de la température n'est pas uniforme et que la nature des dépôts effectués variera pour un substrat donné. D'autre part, la résistance chauffante a son point le plus chaud situé en son milieu et la température baisse dès que l'on se rapproche de ses extrémités. Il en découle que la température du front chaud est variable. Principalement pour ces raisons, et le fait que l'on

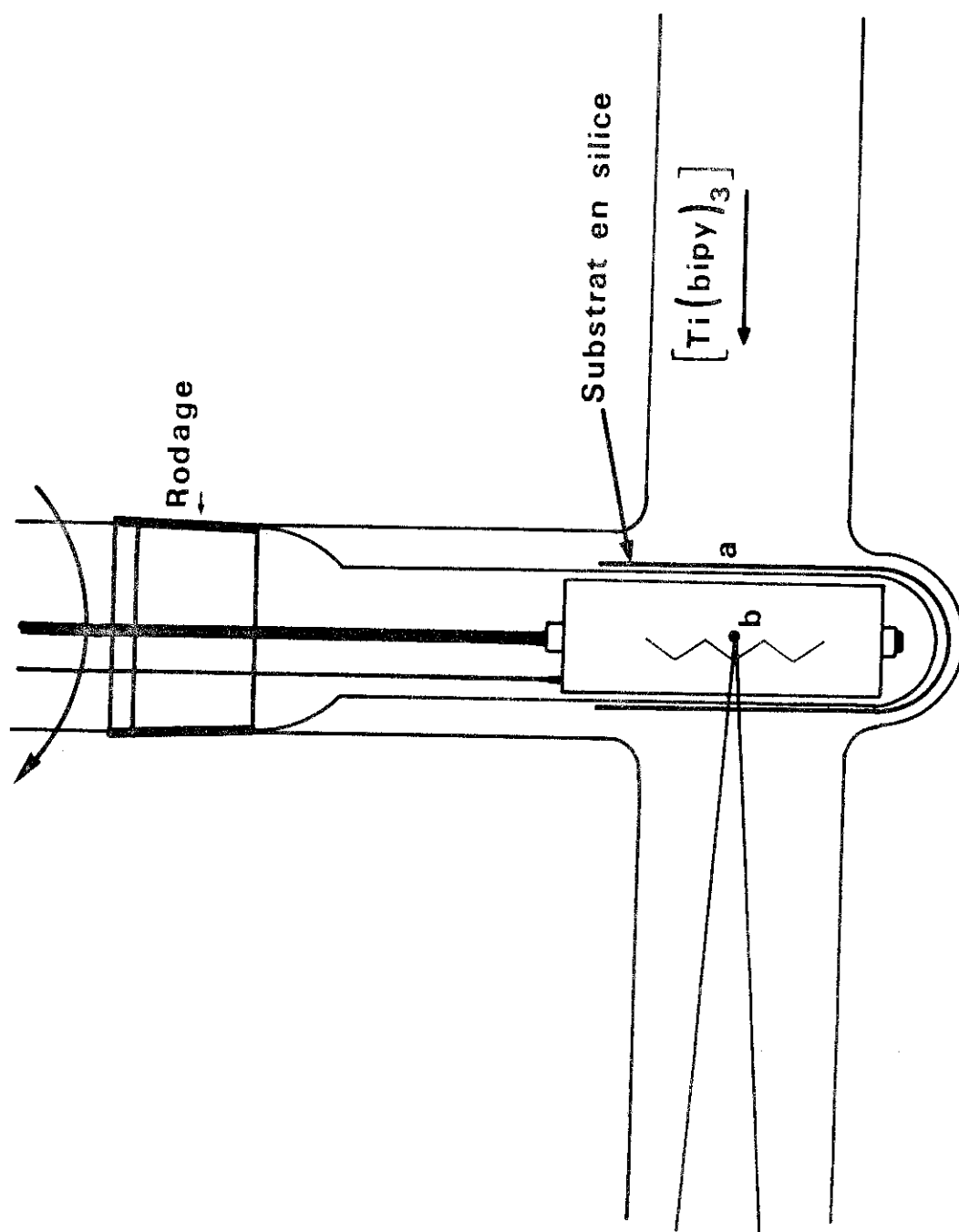


Figure 13: Détail de la zone D "dispositif vertical"

obtienne des revêtements adhérents seulement sur des substrats cylindriques nous ont poussés à faire l'étude approfondie des revêtements obtenus dans le "dispositif horizontal".

III-4-3 Etude des dépôts obtenus dans le "dispositif horizontal"

Les dépôts effectués dans ce type d'appareillage ont été faits sur des substrats plats de verre "Pyrex" et des cristaux de KBr et NaCl. La température à laquelle commence la décomposition de la molécule $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ est 370°C à la pression de 1×10^{-5} à 2×10^{-5} Torr, mais le rendement en décomposition est très faible comme nous l'avons signalé précédemment. Ce rendement s'améliore au fur et à mesure que la température augmente et la décomposition est totale à la température de 520°C . Les quatre températures de décomposition suivantes, 400°C , 440°C , 480°C et 520°C ont été choisies pour l'étude des dépôts sur verre. La pression de décomposition a été fixée de 1×10^{-5} Torr à 2×10^{-5} Torr. Aucune expérience de pyrolyse n'a été faite dans un domaine de pression plus élevé puisque l'on a vu que la phase obtenue à des pressions de l'ordre de 2×10^{-4} Torr était du carbure de titane. Ici aussi, la valeur de la température au niveau des substrats est sujette à discussion. Le thermocouple Th II (figure 11) est situé dans la partie médiane du four FII et à l'intérieur du tube réactionnel. A cause du gradient de température du four, seule une zone de 3 centimètres sera à la température de décomposition désirée. Les zones situées de part et d'autre seront à plus basse température. Il ressort de ceci que seule la partie se trouvant au niveau du thermocouple sera représentative du dépôt et toutes les études entreprises seront donc faites sur cette zone centrale. Aucune analyse chimique n'a été réalisée sur ces dépôts en raison de la trop faible quantité de substance obtenue (≈ 2 mg). Les expériences de diffraction des rayons X réalisées par réflexion directement sur le substrat et par transmission sur des revêtements décollés à l'acide fluorhydrique ne font apparaître aucune raie même après un recuit de 24 heures sous vide (1×10^{-7} Torr) à 1000°C . Par contre, la diffraction des électrons sur les mêmes échantillons met en évidence des halos et par cristallisation sous faisceau électronique des raies de diffraction bien définies apparaissent.

Les résultats de ces expériences sont rassemblés dans les figures 14 et 15 où sont représentés les clichés de diffraction avec la photographie de l'échantillon correspondant. Les clichés de diffraction des dépôts avant cristallisation sous le faisceau d'électrons sont identiques pour les deux échantillons préparés à 400°C et 480°C. Après cristallisation, les clichés font apparaître la formation d'une phase de carbure de titane pour le dépôt préparé à 400°C alors que pour le dépôt provenant d'une expérience à 480°C les raies obtenues proviennent d'un mélange de plusieurs composés parmi lesquels nous avons identifié l'oxyde de titane (anatase). Dans le cas de l'échantillon préparé à 400°C, le fait que l'on obtienne TiC après cristallisation ne doit pas nous faire conclure à la présence de ce composé sous forme amorphe dans le dépôt. En effet, par chauffage sous le faisceau électronique, les composés organiques présents sont décomposés et peuvent former des liaisons entre le carbone et le titane. Les réactions entre les molécules gazeuses présentes dans l'enceinte du microscope électronique ne sont également pas à écarter. Les analyses chimiques réalisées sur des dépôts récupérés sur des substrats de bromure de potassium et de chlorure de sodium donnent des résultats similaires à ceux obtenus à partir du "dispositif vertical". Les rapports C/N sont proches de ceux de la 2,2'-bipyridine alors que les rapports C/H font apparaître un déficit en hydrogène par rapport à la molécule de 2,2'-bipyridine prise comme référence.

Les spectres d'absorption infra-rouge des dépôts décollés de leur substrat par attaque à l'acide fluorhydrique ont été enregistrés après broyage dans du bromure de potassium. Un exemple de spectre provenant d'un dépôt réalisé à 440°C est représenté figure 16. Il est relativement simple puisqu'il ne présente que très peu de bandes d'absorption. Seules les bandes situées à 2920 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} peuvent être attribuées à des vibrations d'élongation C-H. Les bandes proches de 3400 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} pourraient être dues à la présence d'eau provenant d'une adsorption de cette molécule lors de l'attaque à l'acide fluorhydrique ou du rinçage à l'eau distillée. Toutefois leur intensité ne diminuant pas après un séchage prolongé (48 heures à 200°C) et augmentant avec la quantité de dépôt engagé dans la pastille de bromure de potassium, il est probable que la bande large observée vers 3400 cm^{-1} soit plutôt due à une vibration d'élongation d'une liaison N-H. La bande à 1400 cm^{-1} pourrait alors être la vibration de déformation de ce même groupe lié

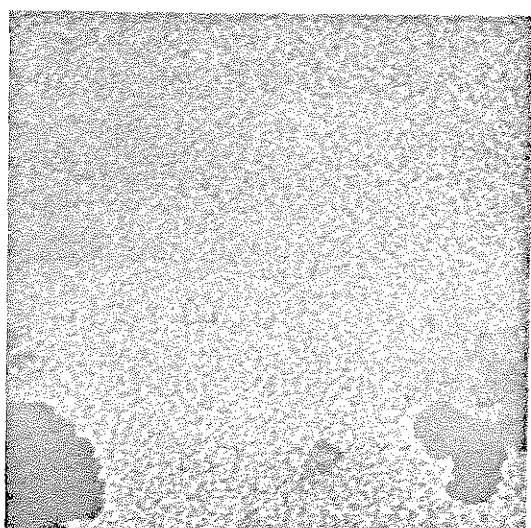


Figure 14a₁

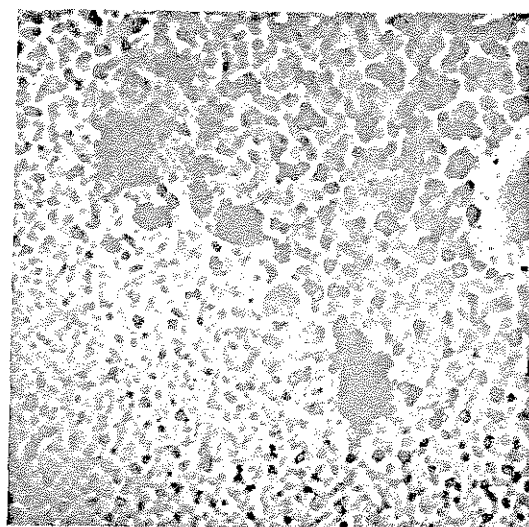


Figure 14b₁

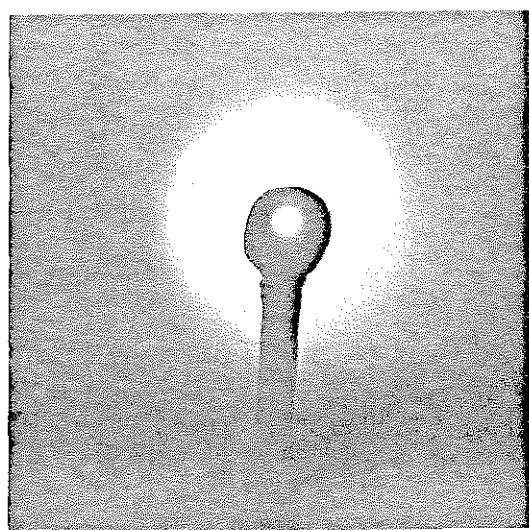


Figure 14a₂



Figure 14b₂

Figure 14 : Micrographies et clichés de diffraction des électrons d'un dépôt réalisé sur un substrat de "Pyrex" ($T = 400^{\circ}\text{C}$ et $p = 1 \times 10^{-5}$ Torr)

a₁ : micrographie avant cristallisation (x 38800)

a₂ : cliché de diffraction des électrons avant cristallisation

b₁ : micrographie après cristallisation (x 38800)

b₂ : cliché de diffraction des électrons après cristallisation

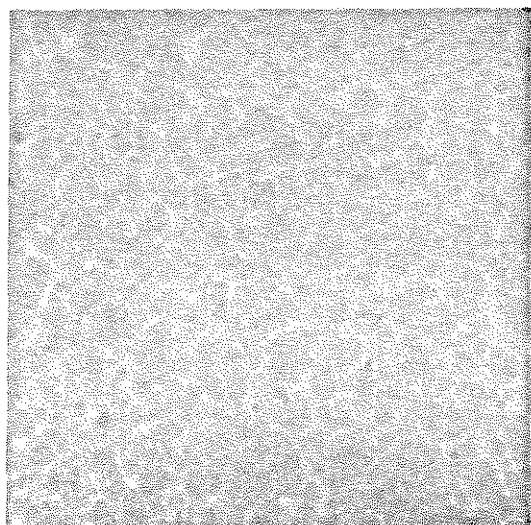


Figure 15a₁

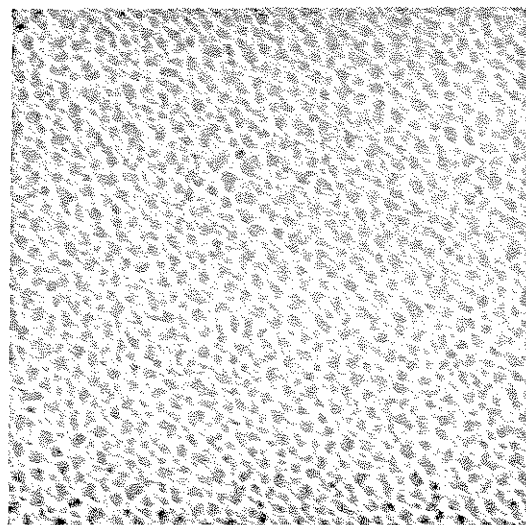


Figure 15b₁

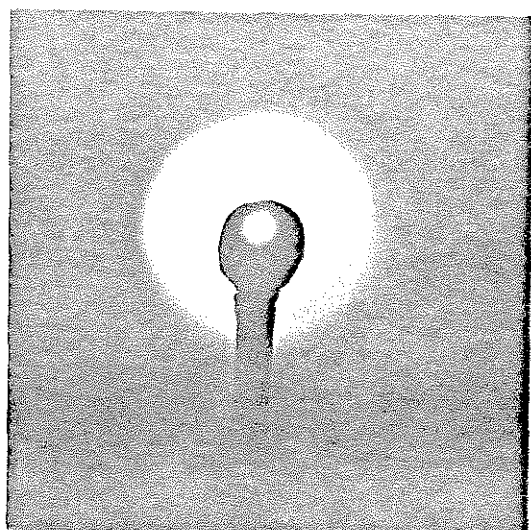


Figure 15a₂

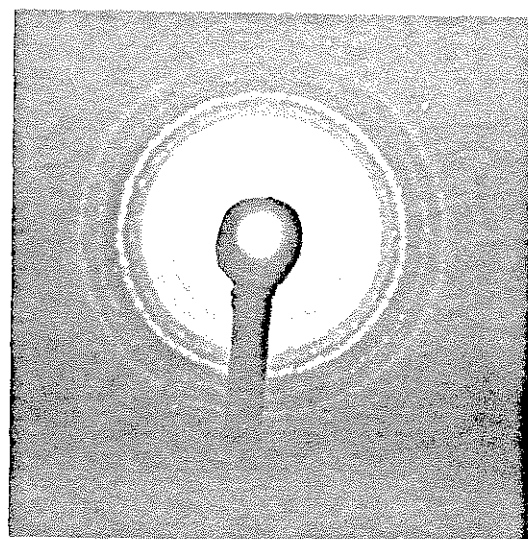


Figure 15b₂

Figure 15 : Micrographies et clichés de diffraction des électrons d'un dépôt réalisé sur un substrat de "Pyrex" ($T = 480^{\circ}\text{C}$ et $p = 1 \times 10^{-5}$ Torr)

- a₁ : micrographie avant cristallisation (x 38800)
- a₂ : cliché de diffraction des électrons avant cristallisation
- b₁ : micrographie après cristallisation (x 38800)
- b₂ : cliché de diffraction des électrons après cristallisation

à un métal, SUGIYAMA et coll. (16) notent sa présence dans des dépôts de silicium effectués à partir de $[\text{Si}(\text{NMe}_3)_4]$. La bande vers 1630 cm^{-1} serait alors une vibration d'élongation $\text{C} = \text{C}$. Les bandes localisées à 1100 cm^{-1} ainsi que les épaulements vers 800 cm^{-1} , 700 cm^{-1} et 600 cm^{-1} n'ont pas été attribués mais pourraient provenir de vibrations d'élongation de liaisons établies entre les atomes métalliques et des éléments tels que le carbone et l'azote. Ce spectre d'absorption dans l'infra-rouge confirme donc les analyses élémentaires exposées précédemment et semble corroborer l'hypothèse de la présence de résidus organiques dans les dépôts. De ce fait, et pour avoir une meilleure connaissance de la réaction de décomposition, nous avons analysé la phase gazeuse provenant de la pyrolyse de la molécule $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$.

La deuxième sublimation de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$, comme nous l'avons signalé précédemment est totale à $240^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$ à une pression voisine de 1×10^{-5} Torr. L'analyse de la phase gazeuse provenant de cette sublimation ne fait pas apparaître de gaz de décomposition. L'analyse directe du flux gazeux provenant de la décomposition thermique de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ à 400°C , 440°C , 480°C et 520°C ne met pas en évidence de produits de décomposition ; les spectres de masse enregistrés étant identiques à ceux de la 2,2'-bipyridine indiquent que cette molécule est le constituant majeur de cette phase gazeuse. Par contre, l'analyse des gaz condensés pendant la durée de l'expérience par les deux méthodes décrites précédemment sont les suivants : éthylène, acétylène, acide cyanhydrique, 1,3-butadiène, 1-butène-3-yne, 1,5-hexadiène-3-yne, pyridine, 1,5-heptadiène-3-yne, 1, 3, 7-octatriène-5-yne et la vinyl-pyridine. Le propylène a en outre été identifié en très faible quantité seulement dans les gaz de décomposition de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ à 400°C . Les quantités relatives de ces produits de décomposition varient en fonction de la température de décomposition, le pourcentage des molécules les plus légères augmentant quand la température de dépôt augmente.

Est-ce que les produits de décomposition proviennent d'une pyrolyse de la molécule de 2,2'-bipyridine quand elle est liée au titane ou quand elle est seule dans la phase gazeuse ? Le fait que l'on obtienne aux températures de décomposition de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ les mêmes gaz de décomposition que l'on identifie dès 700°C et au-dessus pour la 2,2'-bipyridine nous oriente vers l'hypothèse de la rupture du ligand quand il est encore lié au titane.

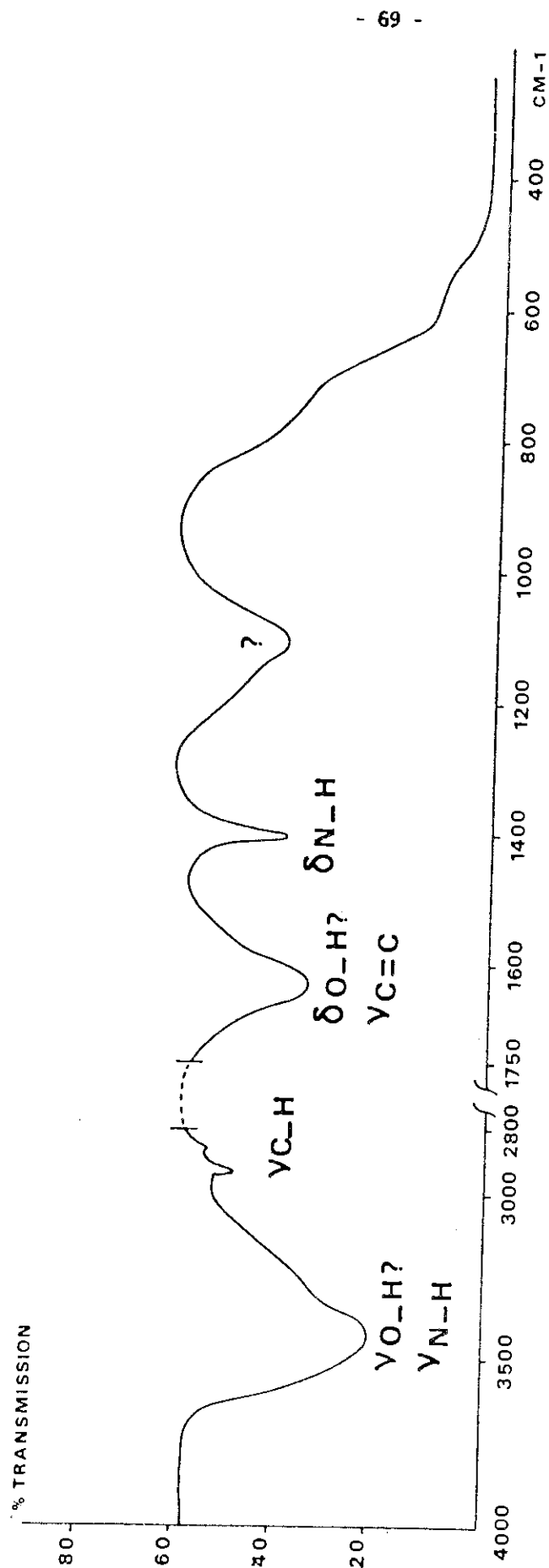


Figure 16 : Spectre d'absorption infra - rouge de dépôts effectués à $T^{\circ}C=440$ $P=1 \times 10^{-5}$ torr.

Ceci est en accord avec le fait que la molécule de 2,2'-bipyridine est thermiquement plus stable quand elle n'est pas liée car elle est sous sa forme trans. Par contre quand elle engage des liaisons avec un atome métallique, elle subit des modifications d'ordre géométrique qui accroissent les probabilités de rupture à basse température. Toutefois, ce phénomène n'est pas très important puisque le pourcentage des produits légers de décomposition a été estimé dans l'analyse directe du flux gazeux inférieur à 3 %.

III-5 CONCLUSION DE CES ETUDES PRELIMINAIRES

La nature des revêtements obtenus par décomposition thermique de la phase gazeuse de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ varie suivant les conditions de température et de pression. Les résultats analytiques précédemment obtenus sont résumés dans le TABLEAU XV.

Dispositif expérimental utilisé	Température de dépôt °C	Pression Torr	Composition du dépôt (phase identifiée)
"Horizontal" décomposition de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ à la sublimation	< 500°	> 10^{-4}	Ti + C + N (TiC)
"Vertical"	> 500°	< 10^{-4}	Ti + C + N + H (TiC)
"Horizontal"	< 500°	< 10^{-4}	Ti + C + N + H

TABLEAU XV : Tableau récapitulatif des principaux résultats obtenus

Les analyses effectuées, par absorption dans l'infra-rouge, sur les dépôts obtenus à partir du dispositif horizontal mettent en évidence la présence de composés organiques et en particulier nous notons l'existence de vibrations d'élongation C-H. Les analyses élémentaires montrent que le rapport C/N est proche de celui de la molécule de 2,2'-bipyridine. Cependant l'important déficit que nous observons pour la quantité d'hydrogène et les différences observées entre le spectre d'absorption infra-rouge des dépôts et celui de la 2,2'-bipyridine nous orientent vers l'hypothèse que cette molécule n'est pas incluse dans nos revêtements.

Dans le but d'identifier la ou les molécules organiques présentes dans les revêtements ainsi que leur mode de liaison avec le métal, l'étude des dépôts a été poursuivie en utilisant des techniques telles que l'analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires (S.I.M.S) et des photoélectrons induits par rayons X (X.P.S).

C H A P I T R E I V

ÉTUDE DES DÉPÔTS PAR ÉMISSION IONIQUE SECONDAIRE
ET PAR SPECTROSCOPIE DES PHOTOÉLECTRONS INDUITS
PAR RAYONS-X

IV-1 ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES (S.I.M.S.)

Le principe de la sonde ionique est du à CASTAING et SLODZIAN (41). "Un échantillon soumis à un bombardement ionique subit une pulvérisation cathodique superficielle. Il émet des ions secondaires qui sont caractéristiques des éléments qui le constituent. Ces ions sont analysés au moyen d'un spectromètre de masse". Cette citation tirée du livre d'EBERHART (42) ne reflète pas la complexité des phénomènes d'ionisation. Actuellement, deux processus d'ionisation "cinétique" et "chimique" sont reconnus par différents auteurs (43, 44).

Le premier processus a lieu dans un métal quand l'énergie des ions primaires est assez haute pour éjecter un ou plusieurs électrons liés qui laissent l'atome dans un état métastable. Après plusieurs collisions, l'atome excité quitte la surface avec une faible énergie et forme alors un ion positif après émission d'un électron Auger.

Le deuxième processus consiste en une émission directe due à la destruction d'une liaison chimique par le faisceau primaire d'ions. Pour un métal pur, ce processus est exalté quand l'oxygène ou d'autres gaz réactifs sont présents.

L'appareil utilisé pour nos analyses est un microanalyseur ionique de marque CAMECA. Les gaz employés pour le bombardement de l'échantillon peuvent être l'argon, l'oxygène ou l'azote sous les formes ionisées suivantes : Ar^+ , O_2^+ , et N_2^+ . L'énergie de ces ions est variable selon que l'on analyse les ions secondaires positifs ou les ions secondaires négatifs. Les ions secondaires positifs résulteront d'un bombardement ionique ayant une énergie de 5 keV et les ions secondaires négatifs d'un bombardement ionique de 15 keV. Dans ces conditions il sera difficile de comparer la nature et surtout les intensités des ions secondaires positifs et négatifs.

Le bombardement ionique, contrairement au bombardement électronique produit sur les composés organiques des fragments de petites dimensions qui sont les moins caractéristiques pour l'identification de ces composés.

IV-1-1 Spectres de masse des ions secondaires des composés de référence

Les analyses chimiques des dépôts obtenus sur des substrats divers ont montré la présence de carbone, d'azote et d'hydrogène. Pour cette raison et connaissant la réactivité du titane vis-à-vis de ces éléments, les spectres de masse des ions secondaires positifs et négatifs émis par bombardement ionique ont été réalisés sur les échantillons de référence que sont le carbure de titane, le nitrure de titane et le titane.

IV-1-1-1 Spectres de masse des ions secondaires du titane

Les spectres de masse des ions secondaires du titane ont été effectués sur un échantillon massif ayant une pureté garantie de 99,0 %. Sa composition est la suivante : % C \leq 0,06, % N \leq 0,08, % H \leq 0,0125, % O \leq 0,25, % Ti \geq 99,59. Seul le spectre de masse des ions positifs a été enregistré et est représenté figure 17. Il a été obtenu après un décapage de 10 mm de la surface de l'échantillon par bombardement ionique avec des ions Ar^+ ayant une énergie de 5 keV et une densité de courant de $9 \times 10^{-7} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$. Les rapports m/q des ions décelés et leurs attributions sont rassemblées dans le TABLEAU XVI.

m/q	48	60	62	64	80	96	108	112	144
Ion	Ti^+	TiC^+	TiN^+	TiO^+	TiO_2^+	Ti_2^+ TiO_3^+	TiC_2^+	Ti_2N^+	Ti_3^+ Ti_2O_3^+
Intensités	1000	2	2	117	1	139	8	22	8

TABLEAU XVI : Spectre de masse des ions secondaires positifs du titane massif (Figure 17).

Les ions dans lesquels interviennent un atome de titane sont facilement reconnaissables puisque de part et d'autre du pic majoritaire attribué à l'isotope 48 on distingue deux pics plus petits correspondants

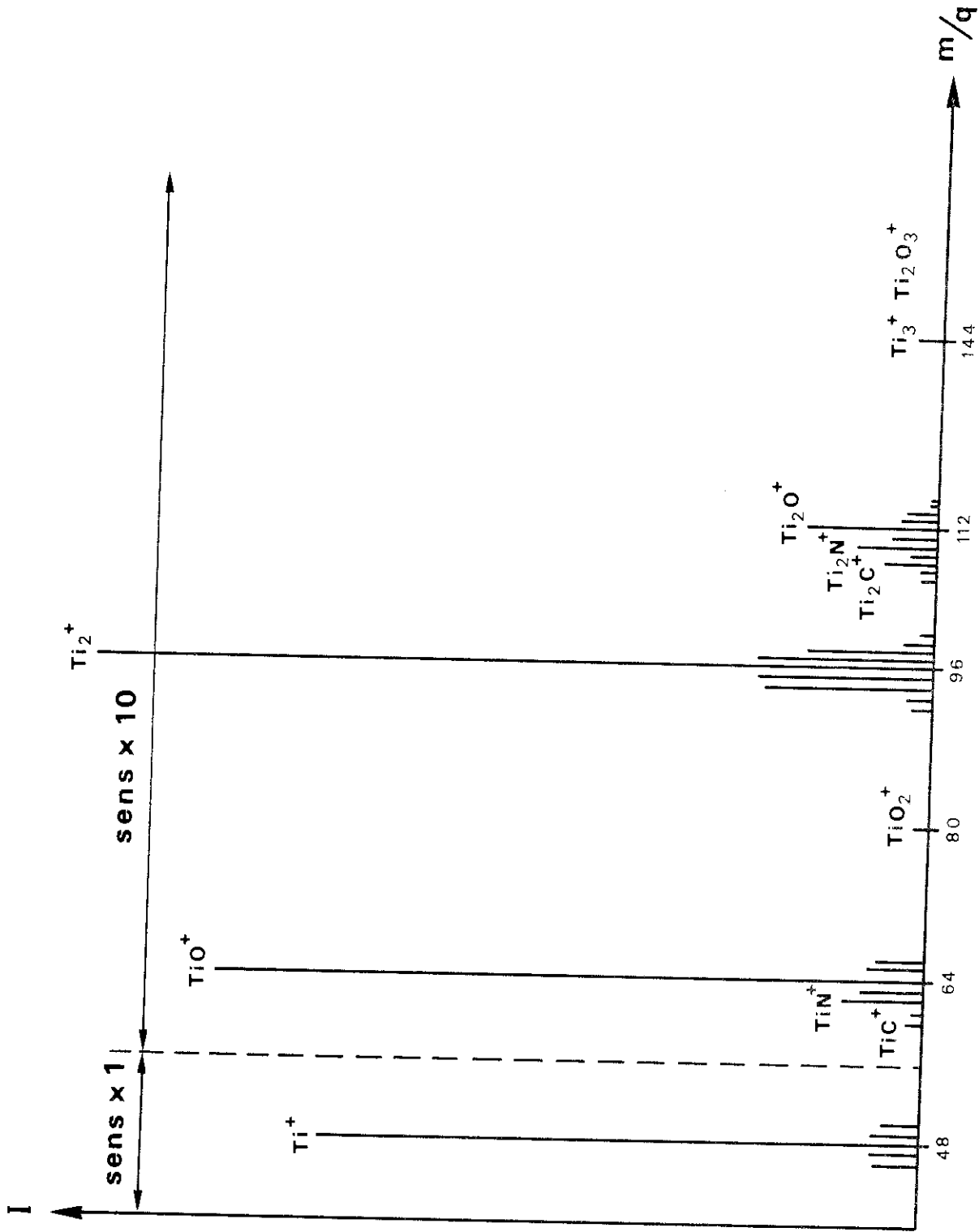


Figure 17: Spectre de masse des ions secondaires positifs du titane massif
 (Ar^+ , 5 keV, $I = 9 \times 10^{-7} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$)

aux isotopes 46, 47 et 49,50. Ceci est parfaitement visible sur les massifs ioniques centrés autour des rapports $m/q = 48$ (Ti^+) et $m/q = 64$ (TiO^+). Si l'on se réfère aux valeurs données dans la littérature (45) les pourcentages des isotopes du titane situés à $m/q = 46, 47, 48, 49, 50$ ne sont pas respectés dans nos spectres. Ces valeurs sont rassemblées dans le TABLEAU XVII.

	m/q	46	47	48	49	50
% d'après	Ref. (45)	7,93	7,28	73,94	5,51	5,34
	ce travail	6,22	6,22	74,65	6,22	4,69

TABLEAU XVII : Pourcentages des isotopes du titane déterminés d'après le spectre de masse des ions secondaires.

Les écarts que l'on observe sont certainement dus à des interférences provenant de la contamination de l'échantillon par des hydrocarbures. L'augmentation de l'intensité des pics $m/q = 48$ et $m/q = 49$ provient de la présence d'un ion C_4^+ et C_4H^+ .

Dès que les ions identifiés contiennent deux atomes de titane, les massifs ioniques se compliquent. En effet, autour du pic à $m/q = 96$ attribué aux ions $^{48}Ti_2^+$ et $^{48}TiO_3^+$, on aperçoit les pics $m/q = 92, 93, 94, 95$ et $m/q = 97, 98, 99, 100$ qui sont tous des combinaisons des isotopes du titane entre eux. Dans ces spectres, nous identifions également des pics à $m/q = 60, 108$ et $m/q = 62, 110$ que nous avons attribués au carbure et au nitrure de titane. Ces pics apparaissent même après bombardement ionique prolongé de la surface de l'échantillon ($10\text{ mn}, Ar^+, 5\text{ keV}, 9 \times 10^{-7}\text{ A cm}^{-2}$).

Bien que les pourcentages de carbone et d'azote soient faibles dans le métal, la mise en évidence de leur combinaison avec le métal montre la sensibilité de la méthode. Si l'on observe les intensités relatives des pics, nous voyons que l'ion Ti^+ est majoritaire.

IV-1-1-2 Spectres de masse des ions secondaires du carbure de titane

L'échantillon de carbure de titane utilisé pour réaliser ces spectres provient du frittage de carbure de titane en poudre fourni par "Consolidated Astronautic" dans les conditions suivantes :
pression = $800 \text{ kg} \times \text{cm}^{-2}$, $t = 2000^\circ\text{C}$ pendant 30 minutes. Les spectres des ions secondaires positifs et négatifs sont représentés figure 18 et figure 19 et aux rapports m/q déterminés, ont été attribuées les espèces ioniques rassemblées dans les TABLEAUX XVIII et XIX.

m/q	48	60	64	72	84	96	108	112	120	132
Ion correspondant	Ti^+	TiC^+	TiO^+	TiC_2^+	TiC_3^+	Ti_2^+ TiO_3^+ TiC_4^+	Ti_2C^+	Ti_2O^+	Ti_2C_2^+	Ti_2C_3^+
Intensité	1000	22	36	41	ϵ	100	51	11	18	6

TABEAU XVIII : Spectre de masse des ions secondaires positifs du carbure de titane (Ar^+ , 5 keV, $9 \times 10^{-7} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$).

m/q	24	25	26	36	37	38	48	49
Ion correspondant	C_2^-	C_2H^-	C_2H_2^-	C_3^-	C_3H^-	C_3H_2^-	C_4^-	C_4H^-
m/q	50	51	52	60	72	84	96	
Ion correspondant	C_4H_2^-	C_4H_3^-	C_4H_4^-	TiC^-	TiC_2^-	TiC_3^-	TiC_4^-	

TABEAU XIX : Spectre de masse des ions secondaires négatifs du carbure de titane (Ar^+ , 15 keV, $3,5 \times 10^{-7} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$)

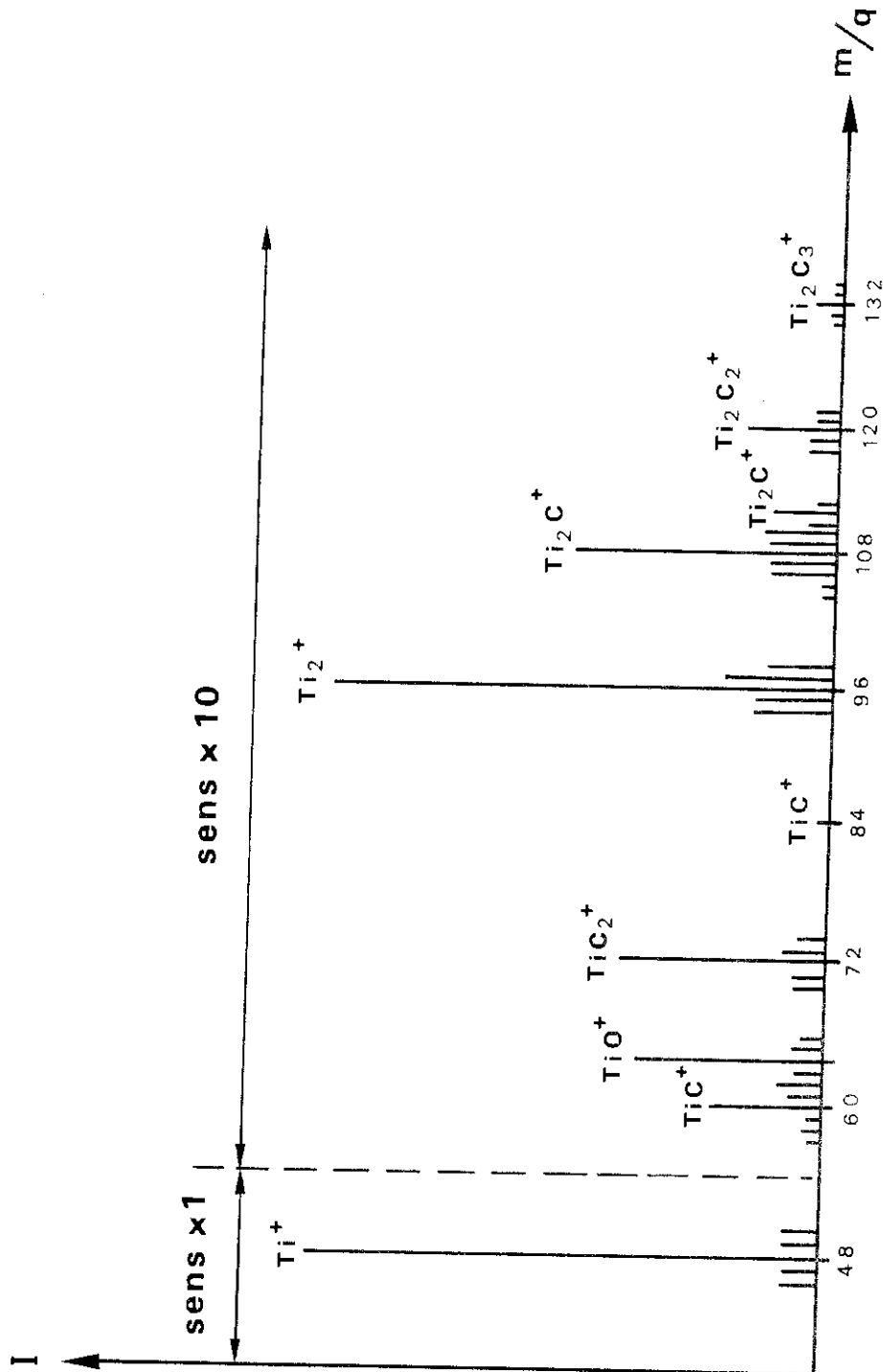


Figure 18 : Spectre de masse des ions positifs du carbure de titane
 (Ar^+ , 5 keV, $I = 9 \times 10^{-7} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$)

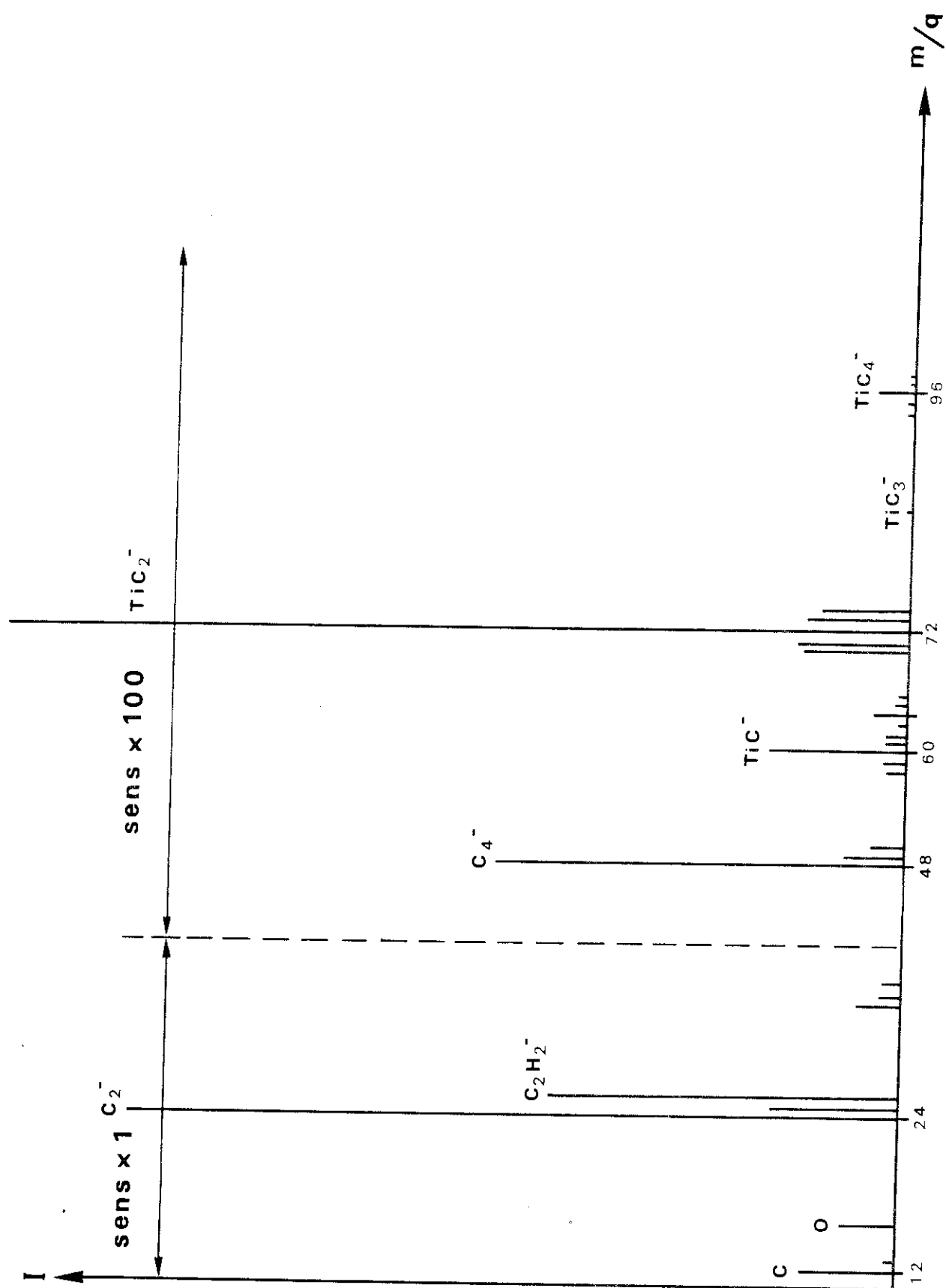


Figure 19: Spectre de masse des ions secondaires négatifs du carbure de titane
 (Ar^+ , 15 keV, $I = 3,5 \times 10^{-7} A \times cm^{-2}$)

Dans le spectre de masse des ions secondaires positifs nous voyons que le pic Ti^+ est le plus intense et que les espèces ioniques comportant un carbone ont une intensité très faible.

Dans le spectre des ions négatifs, nous ne distinguons plus que les espèces ioniques dans lesquelles il y a au moins un atome de carbone. Les fragments constitués exclusivement d'atomes métalliques ne sont pas présents. Nous remarquons également la présence d'ions attribués à C_2^- , C_2H^- , $C_2H_2^-$ ($m/q = 24, 25, 26$), à C_3^- , C_3H^- , $C_3H_2^-$ ($m/q = 36, 37, 38$) et à C_4^- , C_4H^- , $C_4H_2^-$, $C_4H_3^-$, $C_4H_4^-$ ($m/q = 48, 49, 50, 51, 52$) provenant d'une contamination de l'échantillon par des hydrocarbures contenus dans le carbure de titane fritté.

La principale différence que nous pouvons noter entre les spectres des ions secondaires positifs et des ions secondaires négatifs réside dans le fait que dans ces derniers, les espèces ioniques comprenant deux atomes de titane ne sont pas présentes. Ceci est dû à la fragmentation plus poussée des liaisons du réseau du carbure de titane sous le faisceau des ions primaires plus énergétique en ions négatifs secondaires (Ar^+ , 15 keV, $3,5 \cdot 10^{-7} A \times cm^{-2}$) qu'en ions positifs secondaires (Ar^+ , 5 keV, $9 \cdot 10^{-7} A \times cm^{-2}$).

IV-1-1-3 Spectre de masse des ions secondaires du nitrure de titane

L'échantillon de nitrure de titane a été réalisé par frittage du nitrure de titane en poudre. Il a été fourni par la Société P.U.K.

Le spectre des ions négatifs qui n'est pas représenté ici ne fait apparaître qu'un seul pic à $m/q = 62$ et que nous avons attribué l'ion TiN^- . Les autres pics présents dans ce spectre font ressortir que l'échantillon n'est pas pur, en effet nous notons la présence des pics à $m/q = 30$ (NO^-), 60 (TiC^-), 64 (TiO^-), 72 (TiC_2^-), et 80 (TiO_2^-). Ces pics sont très faibles en intensité.

Le spectre des ions positifs représenté figure 20 est plus riche en ions que le spectre des ions négatifs (TABLEAU XX).

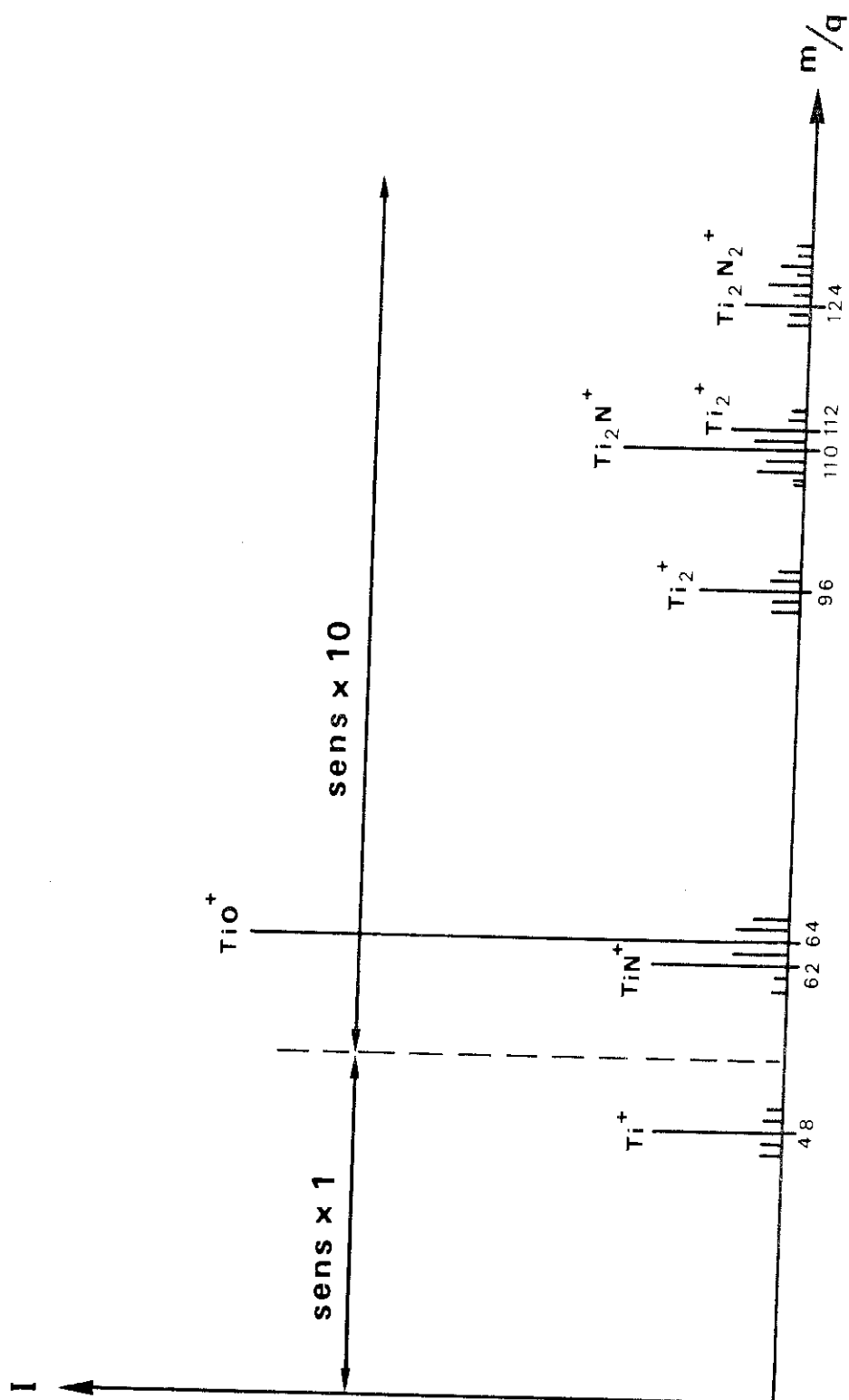


Figure 20 : Spectre de masse des ions secondaires positifs du nitrure de titane
 (Ar^+ , 5 keV, $I = 9 \times 10^{-7} A \times cm^{-2}$)

m/q	48	62	64	96	110	112	124	126	128
Ions	Ti^+	TiN^+	TiO^+	Ti_2^+ TiO_3^+	Ti_2N^+	Ti_2O^+	Ti_2N_2^+	Ti_2ON^+	Ti_2O_2^+
Intensité	1000	55	400	65	135	15	45	ϵ	ϵ

TABLEAU XX : Spectre de masse des ions secondaires positifs du nitrure de titane (Ar^+ , 5 keV, $9 \cdot 10^{-7} \text{ A x cm}^{-2}$).

Tout comme pour les spectres précédents, nous observons des pics relatifs à une oxydation de l'échantillon, qui semble plus importante ici que dans les échantillons de titane et de carbure de titane.

IV-1-2 Spectres de masse des ions secondaires des revêtements obtenus par dépôt chimique à partir de la phase vapeur de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$

Les spectres de masse des ions secondaires positifs et négatifs des dépôts réalisés à 400°C, 440°C, 480°C et 520°C ont été effectués et ne présentent pas de différences notables entre eux. Un exemple de spectre d'un revêtement réalisé à 440°C est représenté pour les ions positifs figure 21 et pour les ions négatifs figure 24.

IV-1-2-1 Spectre de masse des ions secondaires positifs

L'attribution des espèces ioniques correspondant à certains rapports m/q est proposée dans le TABLEAU XXI.

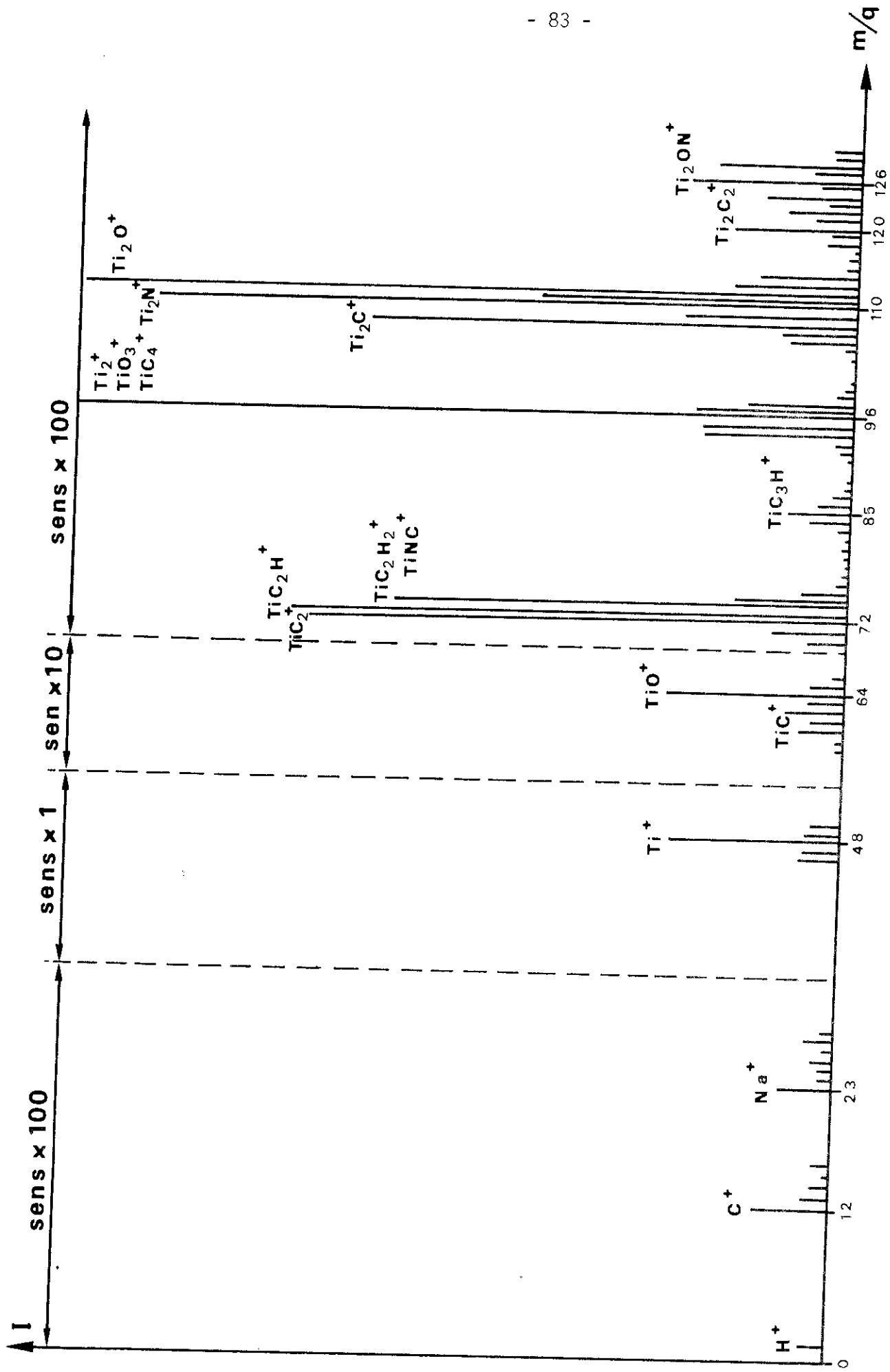


Figure 21: Spectre de masse des ions secondaires positifs d'un échantillon préparé à 440°C
(Ar^+ , 5keV, $I = 9 \times 10^{-7} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$)

m/q Isotope majeur	Ion correspondant	Intensités relatives
48	Ti ⁺	1000
60	TiC ⁺	9,6
61	TiCH ⁺	8
62	TiN ⁺	13
64	TiO ⁺	116
65	TiOH ⁺	
72	TiC ₂ ⁺	27
73	TiC ₂ H ⁺	33
74	TiC ₂ H ₂ ⁺ , TiNC ⁺	24
75	TiNCH ⁺	
76		
80	TiO ₂ ⁺	
81	TiO ₂ H ⁺	
84	TiC ₃ ⁺	3
85	TiC ₃ H ⁺	4
86	TiC ₃ H ₂ ⁺ , TiNC ₂ ⁺	3
87	TiC ₃ H ₃ ⁺ , TiNC ₂ H ⁺	2
88		1
96	Ti ₂ ⁺ , TiO ₃ ⁺ , TiC ₄ ⁺	42
108	Ti ₂ C ⁺	15
110	Ti ₂ N ⁺	28
112	Ti ₂ O ⁺	47
120	Ti ₂ C ₂ ⁺	3
122	Ti ₂ NC ⁺ , Ti ₂ C ₂ H ₂ ⁺	4
124	Ti ₂ N ₂ ⁺	3
126	Ti ₂ ON ⁺	10
128	Ti ₂ O ₂ ⁺	10
132	Ti ₂ C ₃ ⁺	3
133	Ti ₂ C ₃ H ⁺	2
134	Ti ₂ C ₃ H ₂ ⁺	3
136	TiNC ₂ ⁺	3

TABLEAU XXI : Spectre de masse des ions secondaires positifs
(Ar⁺, 5 keV, 9 x 10⁻⁷ A x cm⁻²).

Le spectre des ions positifs secondaires est assez complexe. Toutefois, nous retrouvons les espèces ioniques typiques des composés de référence TiC et TiN pour les rapports $m/q = 60$ (TiC^+) ; 72 (TiC_2^+)... et $m/q = 62$ (TiN^+) et 110 (Ti_2N^+). L'échantillon présente des ions provenant d'une oxydation en surface et en profondeur, le pic TiO^+ étant toujours présent dans le spectre même après un décapage prolongé. Il en est de même pour les ions situés à $m/q = 112$ (Ti_2O^+) ; 126 (Ti_2ON^+) et 128 (Ti_2O_2^+). Plusieurs espèces ioniques résultant de combinaisons entre des atomes de titane, de carbone, d'azote et d'hydrogène sont mises en évidence. L'ion à $m/q = 73$ en est l'exemple typique. Il est intéressant de noter que les pics situés à une valeur supérieure aux rapports $m/q = 72, 85$ et 96 peuvent également provenir de combinaisons du titane avec des espèces organiques en C_2 et C_1N ; C_3 et C_2N et C_4 , C_3N . On ne peut toutefois pas dire si ces espèces sont attachés directement à l'atome de titane ou si elles résultent de la combinaison de deux groupes séparés.

Etant donné la présence d'oxygène dans les revêtements, l'intensité du pic TiO^+ a été enregistrée en fonction du décapage ionique et est représentée figure 22a. Cette courbe montre que l'oxydation de l'échantillon est importante en surface, puis diminue progressivement et redevient importante à l'interface dépôt-substrat. Ce fait, vue l'allure générale de la courbe, est certainement dû à une diffusion de l'oxygène de l'air à l'intérieur du dépôt.

L'intensité du pic Ti_2N^+ a été également enregistrée en fonction du décapage ionique et est représentée figure 22b. Contrairement à l'ion TiO^+ , l'ion Ti_2N^+ n'est pas présent à la surface et à l'interface dépôt-substrat où l'oxydation est importante. Il en est de même pour les pics situés à $m/q = 73$ (TiC_2H^+) et 74 (TiC_2H_2^+ , TiNC^+) figure 23.

Si l'on examine les intensités relatives des ions TiC^+ , TiC_2^+ , TiN^+ et Ti_2N^+ avec les intensités relatives qu'ils ont dans les échantillons de référence TiC et TiN, on s'aperçoit qu'elles sont bien plus faibles ici. Le fait que ces ions soient mis en évidence après décapage ionique laisse planer un doute sur la présence ou non de carbure ou de nitrure de titane dans les dépôts. En effet la formation de ces composés pourrait provenir de réactions secondaires induites par le faisceau ionique incident.

Les spectres de masse des ions secondaires positifs font donc apparaître une oxydation importante en surface et à un degré moindre à l'inter-

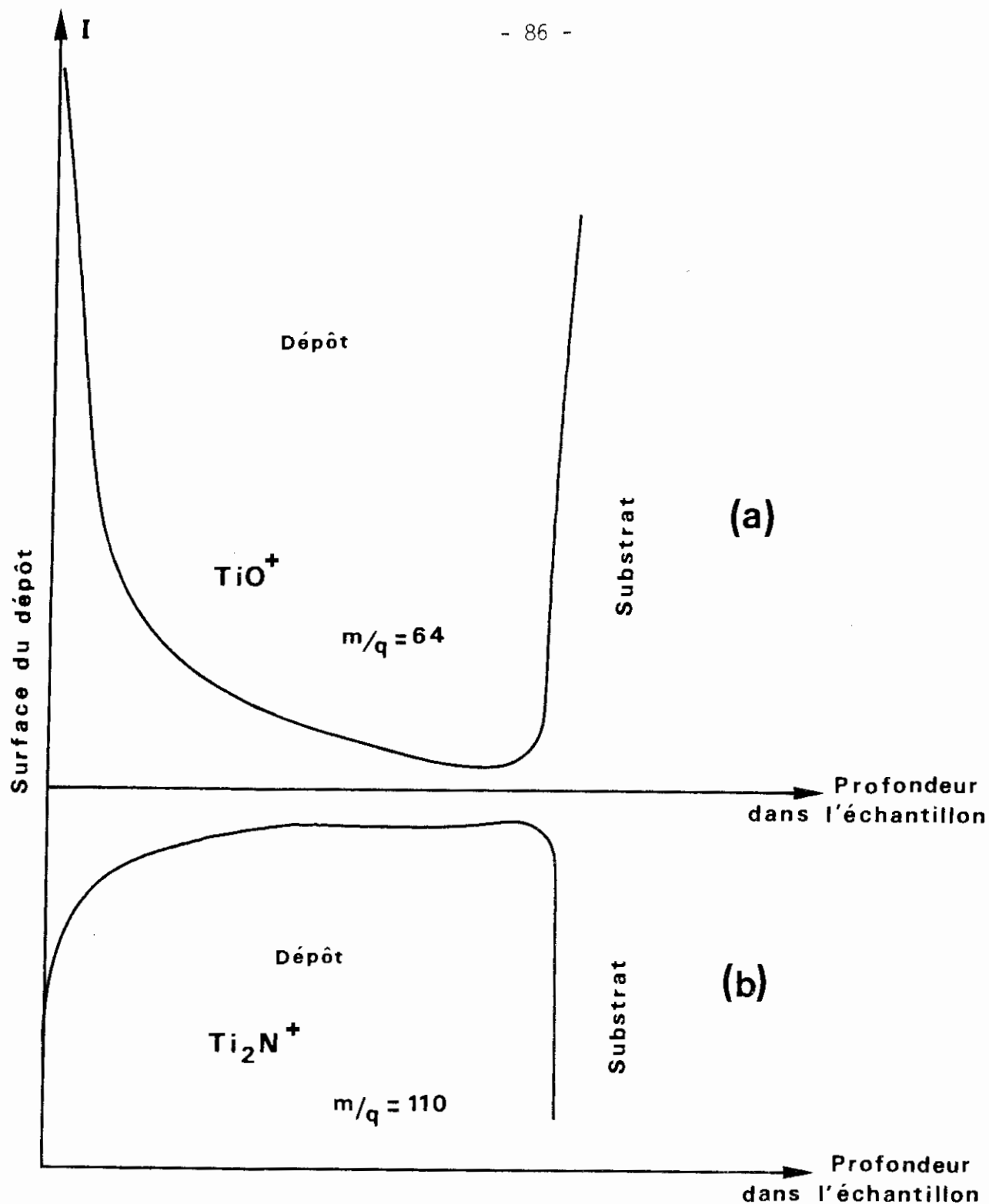


Figure 22: Intensité de l'ion TiO^+ (22a) et de Ti_2N^+ (22b) en fonction du décapage ionique ,
 (Ar^+ , 5 keV, $I = 9 \times 10^{-7} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$)

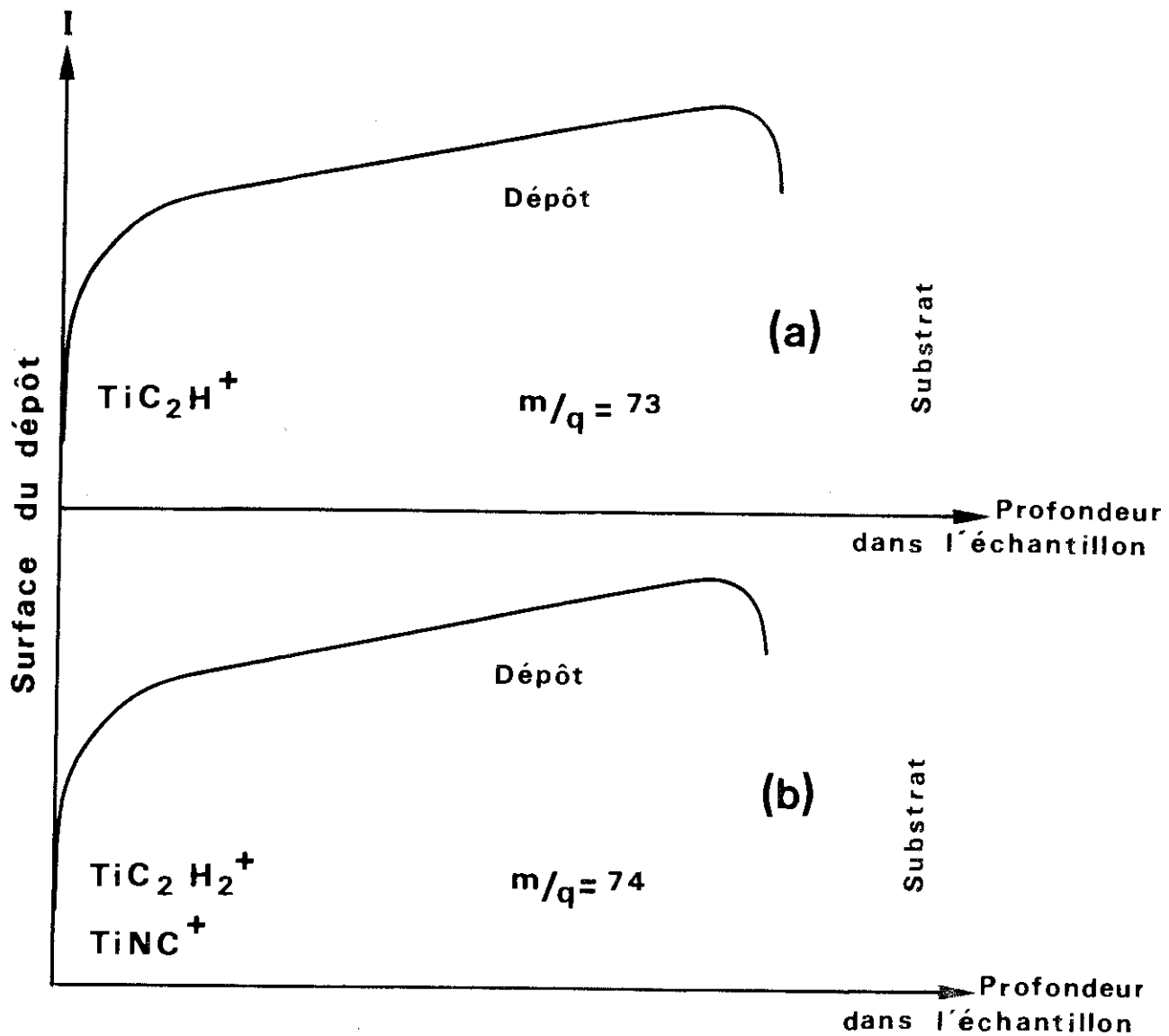


Figure 23: Intensité des ions TiC_2H^+ (23a) et TiC_2H_2^+ , TiNC^+ (23b) en fonction du décapage ionique, (Ar^+ , 5 keV, $I = 9 \times 10^{-7} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$)

face dépôt-substrat. Ce phénomène entraîne une diminution du nombre de liaisons pouvant exister entre le titane et le carbone (voir profil des pics situés à $m/q = 73$ et 74) et entre le titane et l'azote (voir profil du pic situé à $m/q = 110$).

La même chose se produit au niveau de l'interface dépôt-substrat à une plus petite échelle car l'oxydation est également moins importante. Il apparaît donc que l'oxydation a pour effet de détruire les liaisons que le titane pourrait avoir avec les composés organiques présents dans les dépôts.

IV-1-2-2 Spectre de masse des ions secondaires négatifs

Les spectres de masse des ions secondaires négatifs réalisés avec une énergie de bombardement élevée (15 keV , $3,5 \times 10^{-7} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$) sont totalement différents des spectres des ions secondaires positifs. Un exemple de spectre obtenu à partir d'un dépôt effectué à 440°C est représenté figure 24 et les ions correspondant aux différents rapports m/q sont rassemblés dans le TABLEAU XXII.

m/q	Espèce ionique	m/q	Espèce ionique	m/q	Espèce ionique
12	C^-	60	C_5^-	88	C_7H_4^- , $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}^-$
13	CH^-	61	C_5H^-	89	C_7H_5^- , $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}^-$
16	O^-	62	C_5H_2^-	90	C_7H_6^- , $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^-$
24	C_2^-	63	C_5H_3^-	91	C_7H_7^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^-$
25	C_2H^-	64	TiO^- , C_5H_4^-		
26	C_2H_2^-	65	C_5H_5^-	96	C_8^-
27	C_2H_3^- , HCN^-	66	C_5H_6^-	97	C_8H^-
36	C_3^-			98	C_8H_2^- , C_7N^-
37	C_3H^-	72	C_6^-	99	C_8H_3^- , C_7HN^-
38	C_3H_2^- , C_2N^-	73	C_6H^-	100	C_8H_4^- , $\text{C}_7\text{H}_2\text{N}^-$
39	C_3H_3^- , C_2HN^-	74	C_6H_2^- , C_5N^-	101	C_8H_5^- , $\text{C}_7\text{H}_3\text{N}^-$
40	C_3H_4^- , $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^-$	75	C_6H_3^- , C_5HN^-	102	C_8H_6^- , $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}^-$
42	OCN^- , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^-$	76	C_6H_4^- , $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}^-$	103	C_8H_7^- , $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}^-$
48	C_4^-	80	TiO_2^-	106	$\text{C}_8\text{H}_{10}^-$, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^-$
49	C_4H^-	84	C_7^-	108	C_9^-
50	C_4H_2^- , C_3N^-	85	C_7H^-	109	C_9H^-
51	C_4H_3^- , C_3HN^-	86	C_7H_2^- , C_6N^-	110	C_9H_2^- , C_8N^-
52	C_4H_4^- , $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}^-$	87	C_7H_3^- , C_6HN^-	116	C_9H_8^- , $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}^-$

TABLEAU XXII : Spectre de masse, des ions secondaires négatifs
 Ar^+ (15 keV , $3,5 \times 10^{-7} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$).

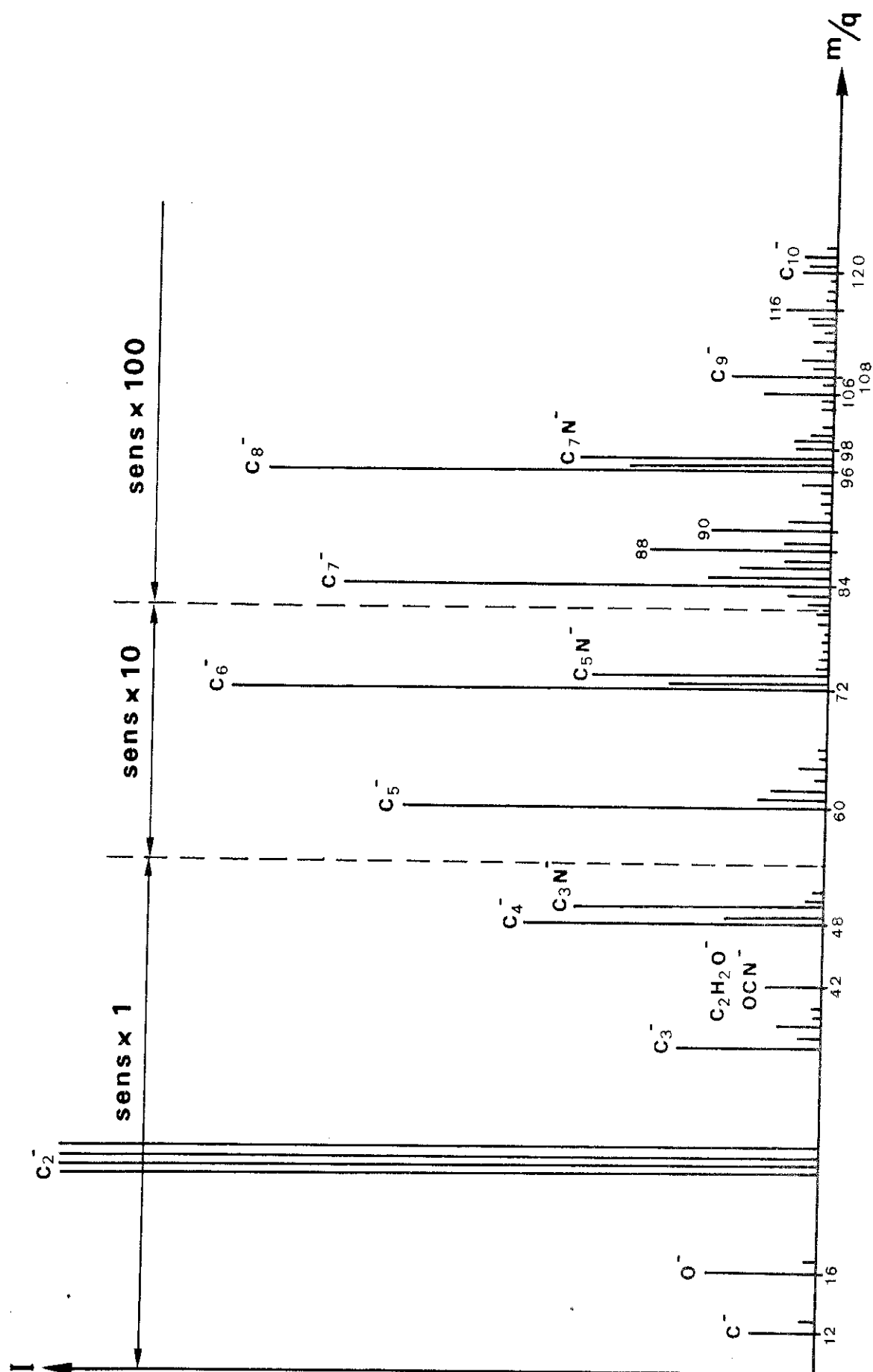


Figure 24: Spectre de masse des ions secondaires négatifs d'un échantillon préparé à 440° C
 (Ar⁺, 15 keV, $I = 3,5 \times 10^{-7} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$)

Le spectre de masse des ions secondaires négatifs est très complexe et fait apparaître une multitude de pics qui sont attribués à la présence de composés organiques dans les dépôts. Les espèces ioniques les plus intenses sont les espèces en C_2 ($m/q = 24, 25, 26$ et 27). L'intensité des ions diminue ensuite notablement au fur et à mesure que le nombre de carbone constituant l'ion est plus élevé.

Si l'on examine par exemple les pics situés à $m/q = 48, 49$ et 50 , on s'aperçoit que les pics 48 et 50 sont plus intenses que le pic 49 . Ce fait est reproduit au niveau des massifs $24, 25, 26$; $36, 37, 38$; $72, 73, 74$; $96, 97, 98$; $108, 109, 110$ et $120, 121, 122$. Cette alternance ne se remarque pas pour les pics $84, 85, 86$ et les pics $60, 61, 62$. On ne la remarque pas non plus quand on effectue le spectre de masse des ions secondaires négatifs des hydrocarbures de contamination dont un exemple est donné dans le spectre de TiC où le pic 48 (C_4^-) est bien plus intense que les pics 49 (C_4H^-), 50 ($C_4H_2^-$), 51 ($C_4H_3^-$) et 52 ($C_4H_4^-$). De plus, la présence d'ions provenant de la combinaison de plusieurs atomes de carbone (C_2^- , C_3^- , C_4^- , C_5^- , C_6^- , etc...) est difficilement compatible avec l'existence de composés organiques hydrogénés ; car, bien que l'ionisation par des ions Ar^+ de grande énergie soit totalement différente de l'ionisation électronique utilisée dans un spectromètre de masse classique, il est peu probable que l'on obtienne à partir de composés organiques saturés ou insaturés des ions du type C_n^- . Le spectre des ions C_n^- obtenu dans cette étude présente plutôt les mêmes caractéristiques que le spectre des ions négatifs secondaires obtenu à partir du graphite par JOYES et al. (46) et qui est reproduit figure 25. Comme on peut le voir sur ce spectre, les pics attribués par ces auteurs pour les espèces ioniques $C_nH_2^-$ sont moins intenses que les ions C_nH^- . Ce fait n'est pas en accord avec nos spectres dans lesquels nous voyons que les ions ayant les rapports m/q identiques aux ions $C_nH_2^-$ sont plus intenses. Il est donc probable que ces espèces ioniques proviennent de combinaisons d'atomes de carbone et d'azote. C'est pourquoi nous avons respectivement attribué aux pics $26, 38, 50, 74, 98, 110$ et 122 les ions CN^- , C_2N^- , C_3N^- , C_5N^- , C_7N^- , C_8N^- et C_9N^- . Toutefois, les spectres enregistrés font également ressortir la présence de composés organiques hydrogénés. La présence de ces ions n'est pas due à une pollution de surface car, même après un décapage ionique prolongé, ils sont toujours présents.

Par rapport aux spectres de masse des ions secondaires négatifs du carbure et du nitrure de titane, la différence est très nette. En effet,

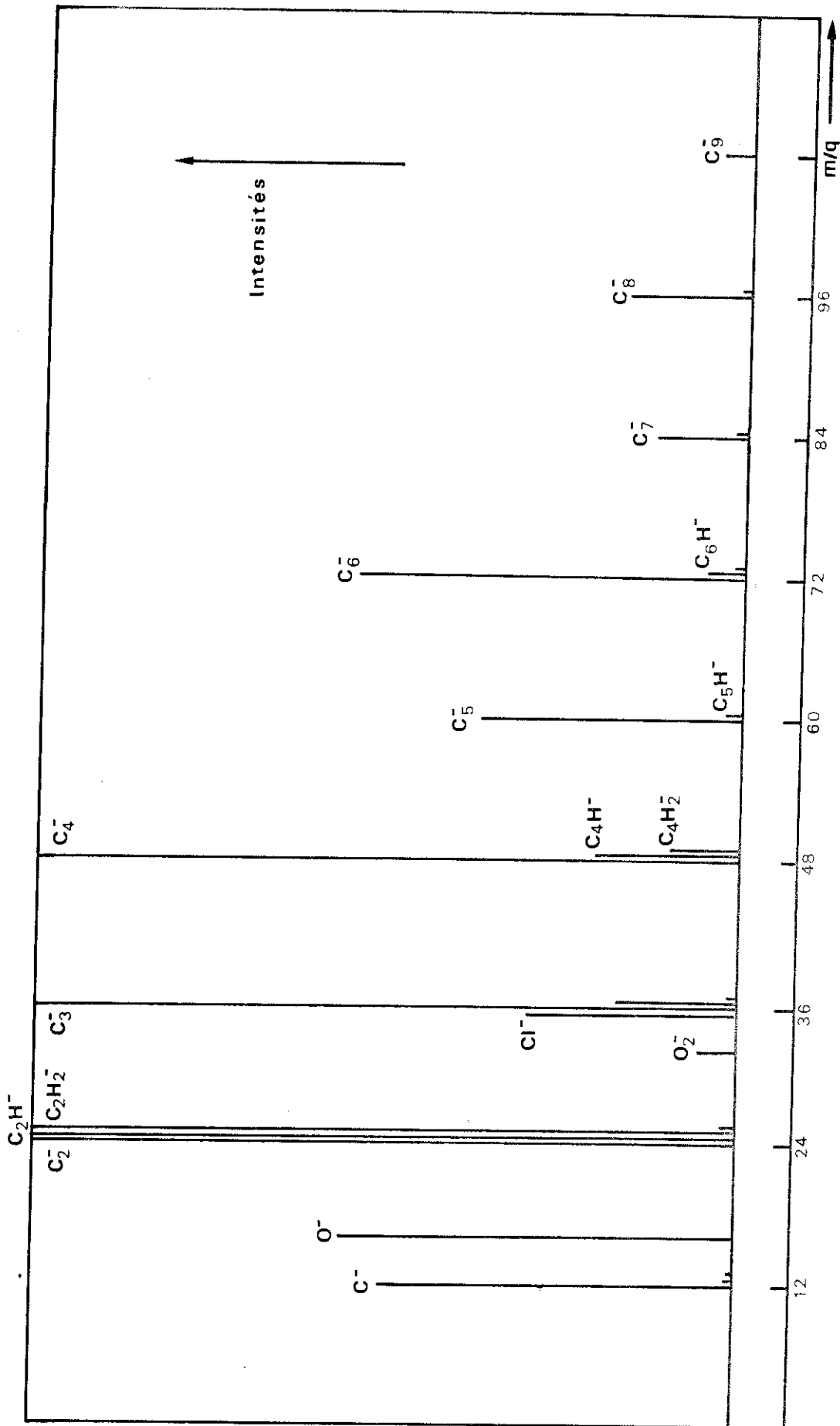


Figure 25 : Spectre de masse des ions secondaires négatifs du graphite
(Ar⁺ ≈ 10 keV) d'après (46)

des pics tels que TiC^- ($m/q = 60$), TiC_2^- ($m/q = 72$) et TiN^- ($m/q = 62$) reconnaissables grâce aux isotopes du titane ne sont pas identifiés ici.

Tout comme pour l'ion TiO^+ , les intensités des pics constituant le massif 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80 et 81 ont été enregistrées en fonction du décapage ionique (à la surface de l'échantillon, puis après 2 minutes et 4 minutes de bombardement ionique) et sont réportées dans le TABLEAU XXIII et la figure 26.

m/q	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81
Espèce ionique	C_6^-	C_6H^-	C_6H_2^- C_5N^-	C_6H_3^- C_5HN^-	C_6H_4^- $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}^-$	C_6H_5^- $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}^-$	C_6H_6^- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^-$ $^{46}\text{TiO}_2^-$	C_6H_7^- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^-$ $^{47}\text{TiO}_2^-$	$^{48}\text{TiO}_2^-$	$^{49}\text{TiO}_2^-$
Intensité en surface	4030	5230	6980	1830	1130	150	210	60	240	70
Intensité après 2 mn de bombardement	7070	4770	5990	1666	784	93	64	26	39	19
Intensité après 4 mn de bombardement	13799	4775	5981	1633	764	90	77	19	32	19

TABLEAU XXIII : Variations de l'intensité des ions secondaires négatifs en fonction du décapage ionique (les intensités sont données dans des unités arbitraires).

Nous voyons qu'à la surface de l'échantillon, le pic 74 est majoritaire et qu'après un bombardement ionique de 2 minutes, son intensité diminue légèrement puis se stabilise. Ceci se produit également pour les pics 73, 75, 76, 77, 78, 79, 80 et 81. Par contre, le pic 72 s'accroît en fonction du bombardement pour atteindre son maximum au bout de quatre minutes. La diminution de l'intensité du pic 74 est liée à celle du pic 80 auquel correspond l'ion TiO_2^- . C'est donc une espèce ionique qui est plus concentrée en surface

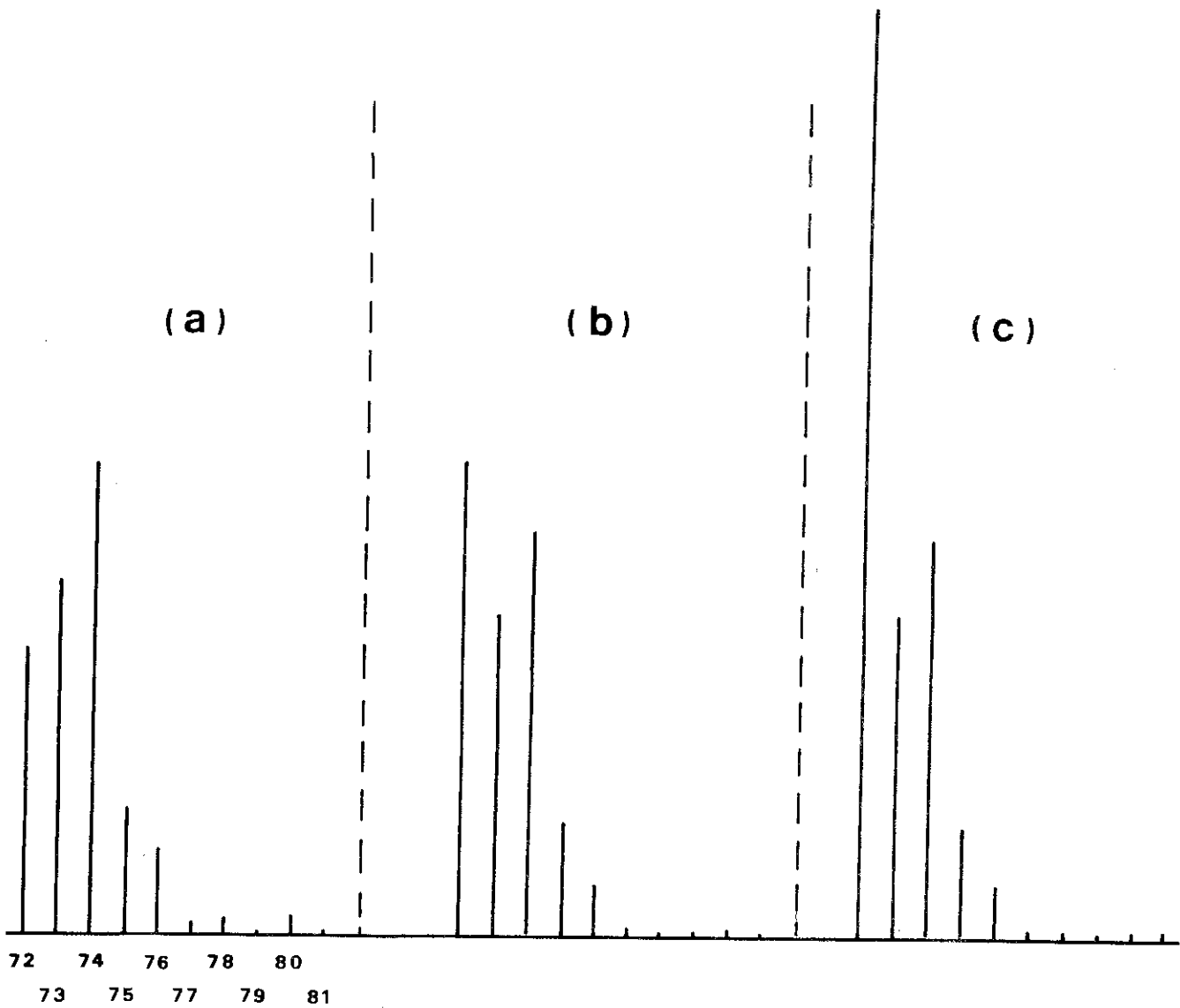


Figure 26 : Variation de l'intensité des ions secondaires

négatifs de $m/q = 72$ à $m/q = 81$.

(a) surface de l'échantillon

(b) après 2 mn de décapage

(c) après 4 mn de décapage

(Ar^+ , 15 keV, $I = 3,5 \times 10^{-7} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$)

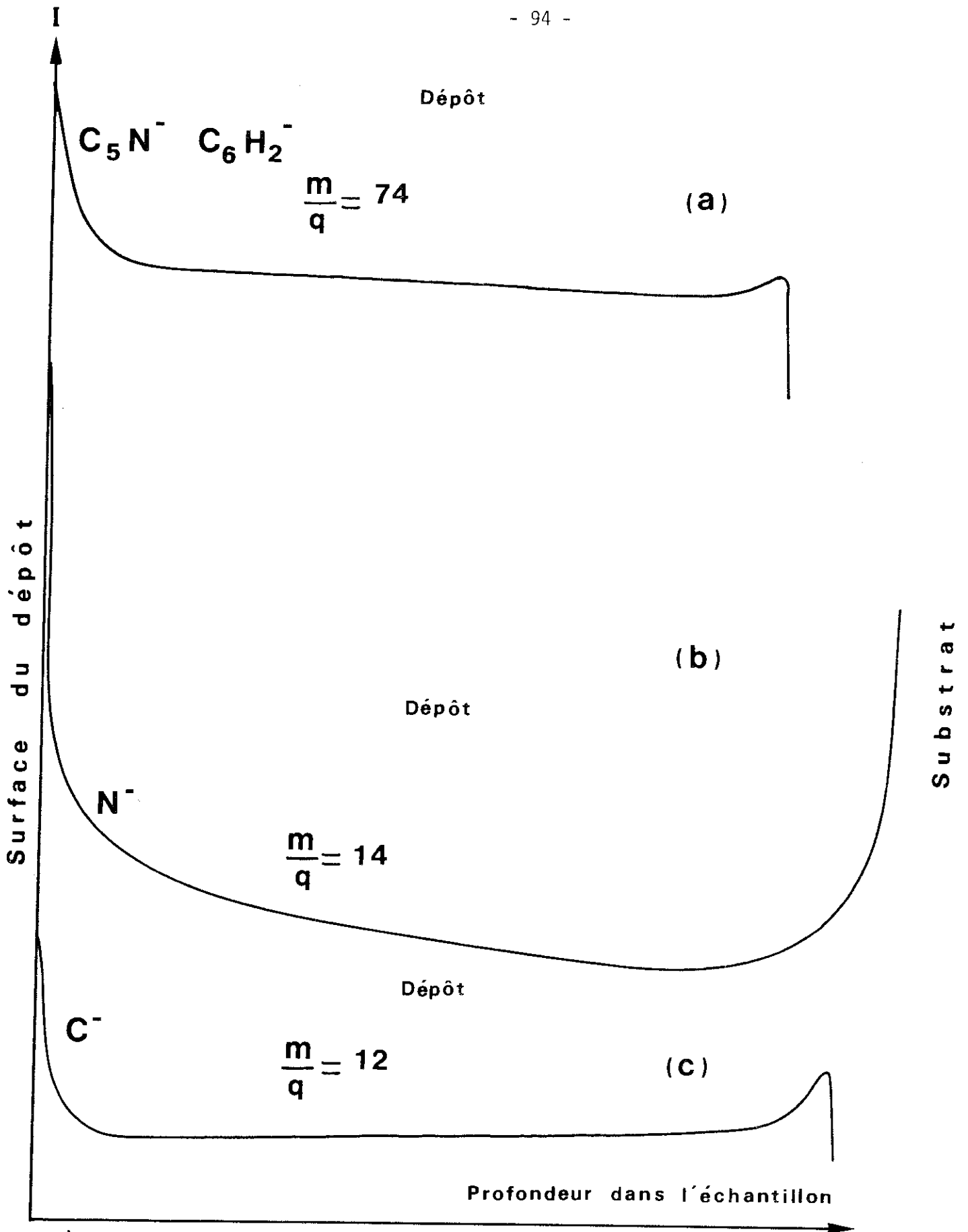


Figure 27: Variation de l'intensité des ions négatifs

$\frac{m}{q} = 74$ (a) $\frac{m}{q} = 14$ (b) $\frac{m}{q} = 12$ (c)

où l'oxydation est également importante. On retrouve également cette concentration à l'interface dépôt-substrat (figure 27) où un phénomène d'oxydation a été également mis en évidence. En outre, cette augmentation de l'intensité des ions négatifs se retrouve également quand on trace la variation de l'intensité du carbone (C^- , $m/q = 12$) et de l'azote (N^- , $m/q = 14$) en fonction du décapage ionique. Les courbes représentées figure 27 ont les mêmes caractéristiques que celles de l'ion situé à $m/q = 74$ attribué à C_5N^- ou/et $C_6H_2^-$.

IV-1-3 Conclusion

On peut affirmer que les dépôts renferment un ou plusieurs composés organiques. La présence de ce ou de ces composés est amplifiée au niveau de la surface de l'échantillon et à un degré moindre à l'interface dépôt-substrat où nous observons une oxydation. Ceci nous oriente vers l'hypothèse de liaisons titane-composés organiques qui sont détruites par l'action de l'oxygène et est par ailleurs confirmé par le fait que les ions caractéristiques de liaisons titane-carbone et titane-azote sont en faible quantité au niveau de la surface et de l'interface dépôt-substrat. Les spectres de masse des ions secondaires positifs font apparaître des espèces ioniques caractéristiques du carbure et du nitrure de titane. Ces produits seraient toutefois en faible quantité. D'une façon générale, les spectres de masse des ions secondaires ne nous permettent pas d'identifier le ou les composés organiques présents dans les revêtements ainsi que le mode de liaison que ces composés peuvent engager avec les atomes métalliques. Pour essayer d'élucider ce problème, les spectres X.P.S. des échantillons ont donc été effectués.

IV-2 ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS-X (X.P.S.)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayonnement X (X.P.S.) connaît depuis quelques années un engouement croissant en raison des renseignements qu'elle peut apporter dans la chimie des matériaux et en particulier dans les phénomènes de surface (physisorption, chimisorption, etc...).

Le principe de la méthode est simple. L'irradiation d'atomes par des photons d'énergie bien déterminée ($E_0 = h\nu_0$) se concrétisera par l'éjection d'électrons qui auront alors une énergie cinétique E_{\max} . A partir de ces valeurs, on atteint l'énergie de liaison de l'électron éjecté (E_ℓ) dans son niveau énergétique initial par la relation :

$$E_\ell = E_0 - E_{\max}$$

Le rayonnement primaire d'excitation utilisé dans notre étude est la radiation $\lambda_{K\alpha}$ non monochromatisée du rayonnement X de l'aluminium ayant une énergie de 1486,6 eV. Le niveau d'énergie de référence utilisé est celui de l'or (Au 4f_{7/2} à 83,9 eV). A partir des valeurs de E_ℓ , on peut déterminer les éléments présents dans l'échantillon étudié. L'interprétation des variations de E_ℓ d'un élément, pour un niveau d'énergie donné par comparaison à des composés de référence permettra de déterminer l'environnement chimique de cet élément.

IV-2-1 Spectres X.P.S. des échantillons de référence

Etant donné la nature des éléments présents dans nos échantillons, les spectres X.P.S. du titane, du nitrure de titane (TiN), du carbure de titane (TiC) et de l'oxyde de titane (TiO₂) ont été effectués. Les deux premiers échantillons ont la même origine que ceux utilisés pour le S.I.M.S. Le carbure de titane a été fourni par le Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C.N.R.S. d'Orsay. Sa composition déterminée à partir des paramètres cristallographiques nous a été communiquée comme étant comprise entre TiC_{0,96} et TiC_{0,98}.

L'oxyde de titane a été préparé dans le sas d'introduction de l'appareil de mesure X.P.S. par chauffage de l'échantillon de titane cité ci-dessus en présence d'oxygène (10 Torr) à la température de 500°C.

IV-2-1-2 Energie de liaison des électrons des niveaux 2p_{1/2} et 2p_{3/2} du titane dans Ti, TiC, TiN et TiO₂

Les valeurs de l'énergie de liaison des électrons du niveau 2p_{3/2} du titane dans les différents échantillons de référence sont rassemblées dans

le TABLEAU XXIV et comparées avec des valeurs relevées dans la littérature. Les enregistrements sont représentés figure 28.

Echantillon	Ti	TiC	TiN	TiO ₂
Ce travail	454,4 ± 0,2	455,1 ± 0,2 $\Delta E_{\ell} = 0,7$	455,5 ± 0,2 $\Delta E_{\ell} = 1,1$ 458,2 ± 0,2	459,4 ± 0,2 $\Delta E_{\ell} = 5,0$
C.N. SAYERS (47)	453,1 ± 0,2			458,6 ± 0,3 $\Delta E_{\ell} = 5,50$
L. RAMQVIST (40)	453,8	455,1 $\Delta E_{\ell} = 1,3 \pm 0,1$	455,3 $\Delta E_{\ell} = 1,5 \pm 0,2$	458,7 $\Delta E_{\ell} = 4,9 \pm 0,2$
M. MURATA (48)				459,0
L.I. JOHANSSON (49)	453,88	454,78 $\Delta E_{\ell} = 0,9$		459,0 $\Delta E_{\ell} = 5,1$

TABLEAU XXIV : Energie de liaison des électrons (eV) du niveau $2p_{3/2}$ du titane dans les échantillons de référence.

ΔE_{ℓ} représente le déplacement par rapport à l'énergie de liaison des électrons dans le niveau $2p_{3/2}$ du titane métallique.

La valeur de l'énergie de liaison pour le niveau $2p_{3/2}$ du titane métallique est supérieure à celle que l'on trouve dans la littérature (454,4 eV au lieu 453,9 eV en moyenne). La largeur à mi-hauteur du pic $Ti 2p_{3/2}$ est en accord avec les travaux de ANDERSON et al. (50) qui trouvent $2,2 \pm 0,1$ eV au lieu de 2,2 eV dans ce travail. Les déplacements (ΔE_{ℓ}) que l'on observe dans les valeurs des énergies de liaison dans TiC, TiN et TiO₂ par rapport au titane métallique sont en accord avec celles relevées dans la littérature. Seuls les travaux de RAMQVIST (40) font apparaître une plus grande différence ($E_{\ell TiN} = 1,5$ eV au

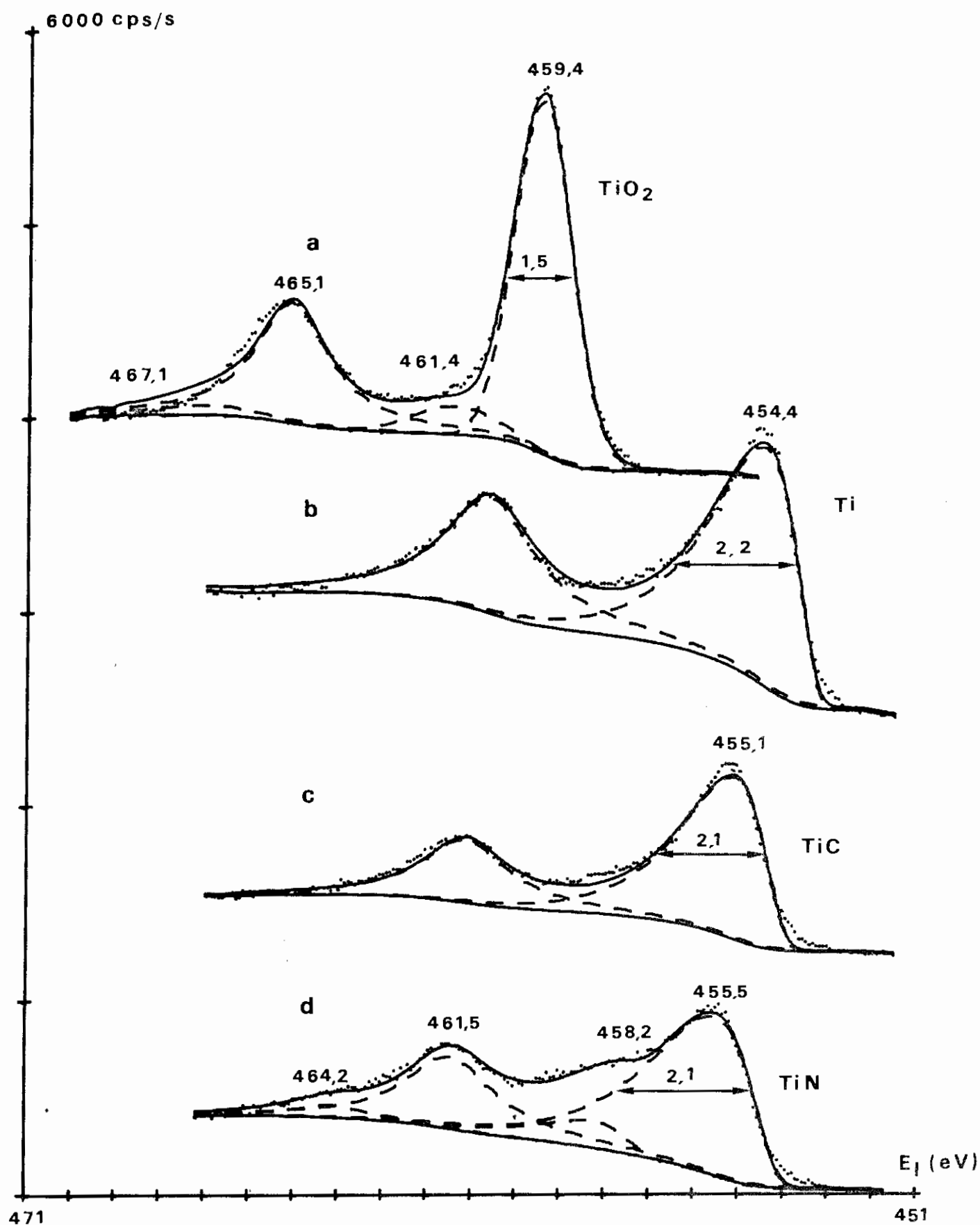


Figure 28 : Energie de liaison (E_l) des électrons des niveaux Ti $2p_{1/2}$ et Ti $2p_{3/2}$, dans les échantillons de référence.

lieu de 1,1 eV dans ce travail et $\Delta E_{\ell \text{ TiC}} = 1,3 \text{ eV}$ au lieu de 0,7 eV).

Dans la figure 28 d, il apparaît pour les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du nitrure de titane quatre pics (TABLEAU XXIV). RAMQVIST (40) remarque également ces pics dans l'échantillon de nitrure de titane. L'énergie des niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du titane les moins intenses étant située entre celles des mêmes niveaux de TiO et TiO_2 , RAMQVIST attribue leur origine à une forme oxydée du titane du type TiO_n avec n pouvant varier de 1 à 2.

Niveau	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$
Ti N	461,5	455,5
Ti O_n	464,2	458,2

TABLEAU XXIV : Energie de liaison (eV)
des électrons des niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$
du titane dans Ti N.

Par ailleurs le déplacement observé dans Ti $2p_{3/2}$ pour Ti O_n par rapport au titane métallique (3,9 eV) est du même ordre de grandeur que celui observé dans Ti_2O_3 par SAYERS et al. (47) (3,6 eV). Il semble donc probable que le pic situé vers 458,2 eV soit imputable à une forme oxydée du titane.

Les énergies de liaison dans le niveau Ti $2p_{3/2}$ dans TiC et TiN étant très proches l'une de l'autre, il sera difficile à partir de ces valeurs d'affirmer si l'on a l'un ou l'autre de ces deux composés dans nos échantillons. A cet effet, les énergies de liaison des électrons dans le niveau 1s de l'azote de TiN et 1s du carbone de TiC ont été déterminées.

IV-2-1-2 Energie de liaison des électrons du niveau 1s de l'azote dans TiN et du carbone dans TiC

Les spectres des niveaux N_{1s} et C_{1s} dans le nitrure et le carbure de titane sont représentés figure 29. Ils ont été obtenus après un décapage

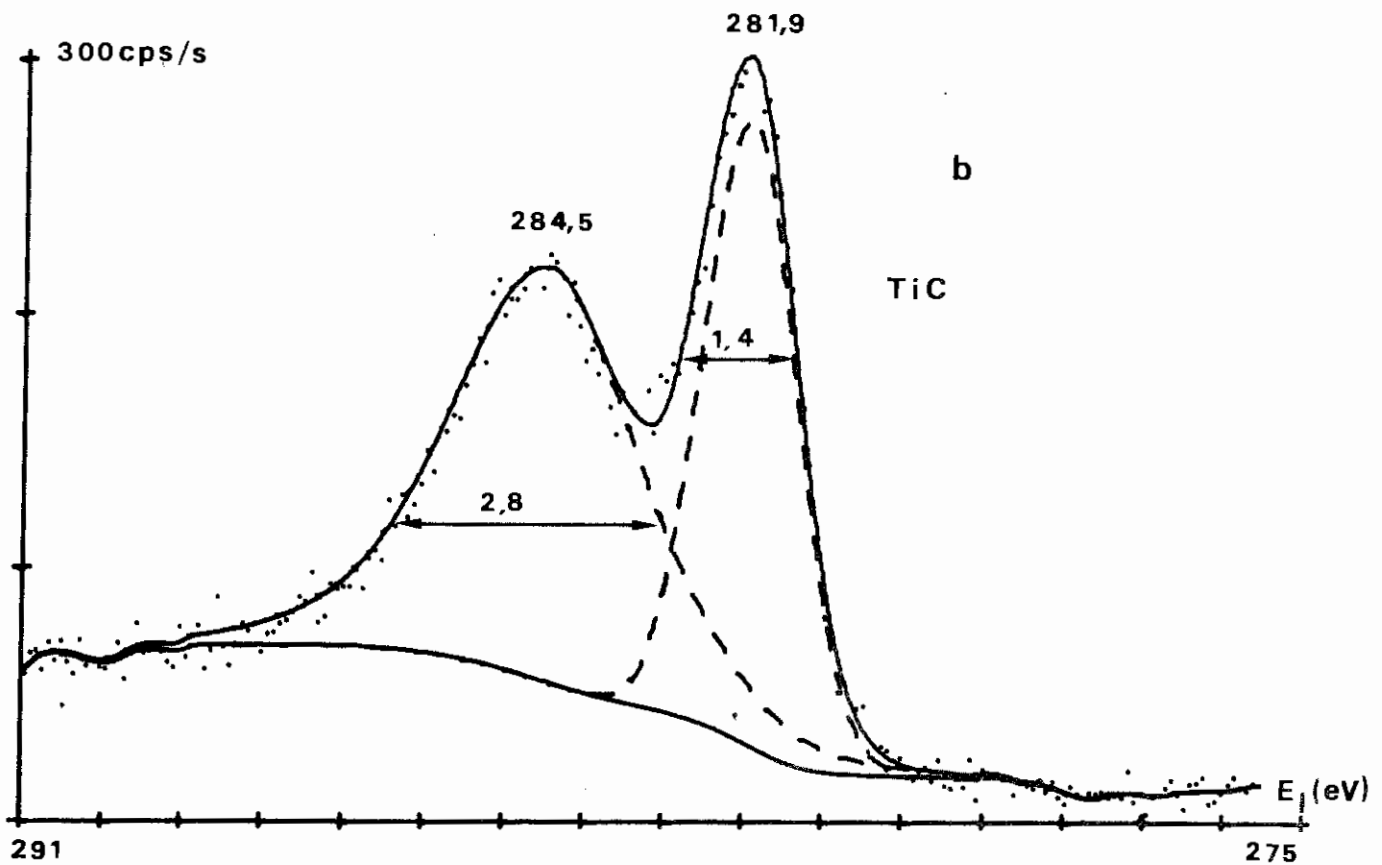
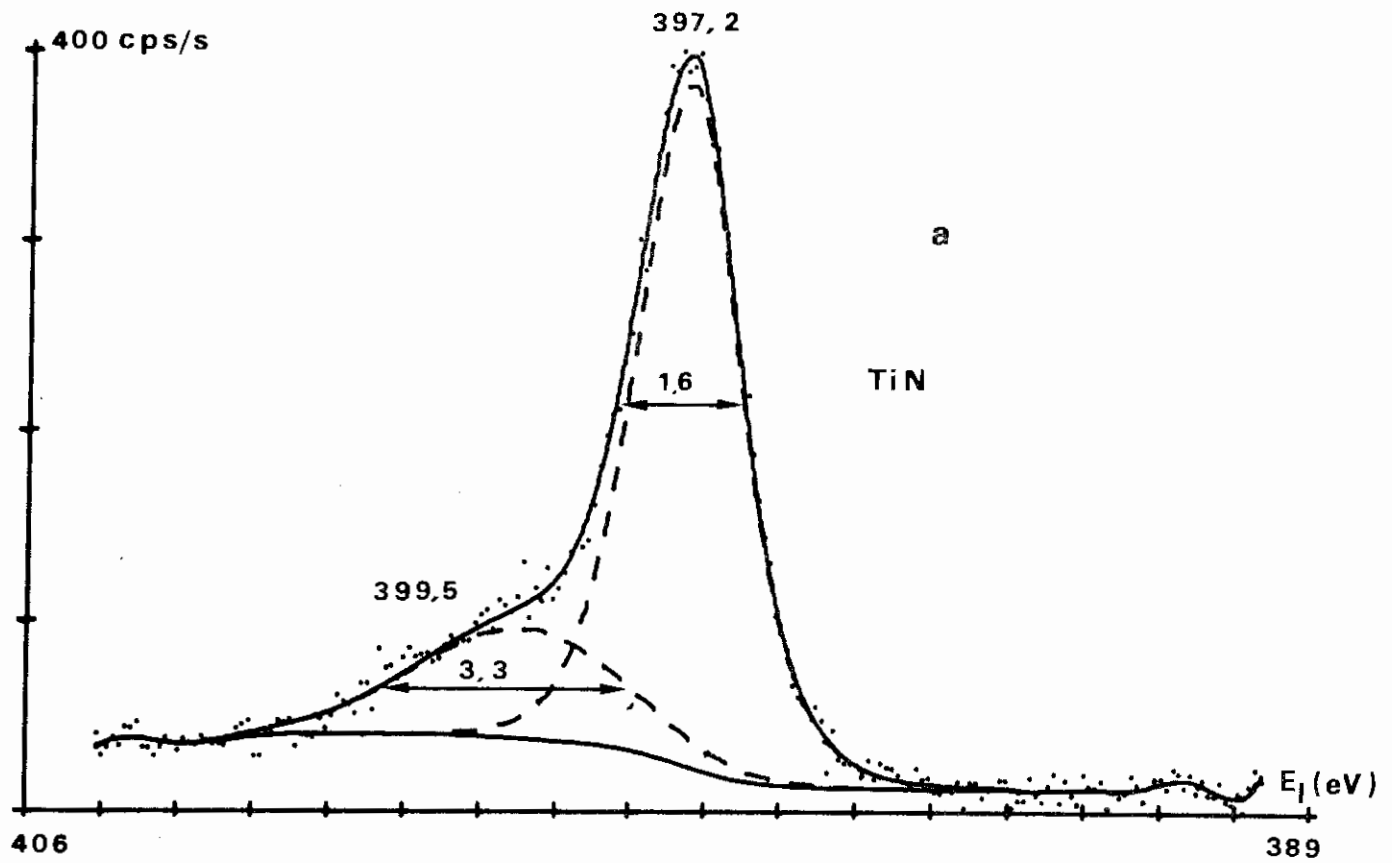


Figure 29 : Energie de liaison (E_l) des niveaux N_{1s} et C_{1s} dans les échantillons de référence (a) TiN , (b) TiC.

intensif de la surface par des ions Ar^+ (5 keV, $10^{-6} \text{ A x cm}^{-2}$).

Le spectre du niveau N_{1s} fait apparaître deux pics. Le plus intense situé à 397,2 eV et l'autre moins intense et plus large à 399,5 eV. Ces deux pics indiquent qu'il y a certainement deux types d'azote. Le pic situé à 397,2 eV est attribué au niveau 1s de l'azote dans TiN. Cette valeur est en accord avec HONDA et al. (51) qui observent la formation de nitrure par adsorption de NO, de NO_2 ou d'air sur un film de titane. La valeur qu'ils trouvent est de 397,1 eV. Cette valeur est par ailleurs en accord avec celle relevée dans d'autres nitrures tels que VN (397,2 eV) (52), CrN (396,6 eV) (52) et Fe_4N (397,2 eV) (53). La position du pic N_{1s} du nitrure de titane est expliquée d'après RAMQVIST (40) par un fort transfert de charge du titane vers l'azote. En partant de cette remarque, la position du pic N_{1s} (399,5 eV) et qui représente 23 % de l'aire totale sous la courbe peut s'expliquer en considérant que l'azote a engagé une liaison avec un élément plus électronégatif que le titane. En raison des impuretés (carbone et oxygène) toujours présentes dans le nitrure de titane même après un décapage ionique prolongé, deux hypothèses peuvent être formulées.

La première hypothèse est que l'azote est liée à du carbone. Cependant, les travaux de HONDA et al. (53) montrent dans le cas du fer que le pic 1s de l'azote est à 397,2 eV pour le nitrure, 397,9 eV pour le carbonitrure et 398,6 eV pour le ligand CN^- physisorbé. Le déplacement observé entre le nitrure et le carbonitrure de fer ($\Delta E_L = 0,7 \text{ eV}$) est dans ce cas bien plus faible que l'écart observé entre les deux niveaux 1s de l'azote dans notre échantillon de référence où il est de 2,3 eV. Il est donc peu probable que le niveau N_{1s} situé à 399,5 eV soit le résultat d'une telle liaison. Ceci semble par ailleurs confirmé par le fait que les spectres de masse des ions secondaires font apparaître un pic TiC^+ ($m/q = 60$) de très faible intensité par rapport à TiN^+ ($m/q = 62$).

La deuxième hypothèse est que l'azote est lié à de l'oxygène. En prenant toujours le cas du fer comme élément de comparaison, HONDA et al. (54) dans des travaux concernant l'adsorption de l'azote sur une surface propre de fer, notent à côté du niveau N_{1s} du nitrure à 397,2 eV un pic de plus faible intensité vers 400 eV qu'ils attribuent à l'existence d'une liaison Fe-NO. Ce fait est également mis en évidence par ces mêmes auteurs dans l'étude de l'adsorption de NO et d'air sec sur un film de titane (51) où ils mettent en évidence le niveau N_{1s} du nitrure de titane à 397,1 eV et un épaulement aux environs de 400 eV qu'ils attribuent à la formation de liaisons du type $(\text{TiO})\text{-NO-(TiO)}$.

Ce fait est possible dans notre échantillon de référence puisque nous mettons en évidence une forme oxydée du titane ($\text{Ti } 2p_{3/2} = 458,2 \text{ eV}$) par X.P.S. et par S.I.M.S. (ions TiO^+ $m/q = 64$, Ti_2O^+ $m/q = 112$ et Ti_2O_2^+ $m/q = 128$). Le pic NO^- ($m/q = 30$) qui apparaît dans les spectres de masse des ions secondaires négatifs vient également étayer cette hypothèse.

En conclusion, nous pouvons donc penser que le niveau N_{1s} situé à 399,5 eV est dû à la formation d'une liaison entre des atomes d'azote et des atomes d'oxygène.

Dans la figure 29b représentant le niveau 1s du carbone dans le carbure de titane, nous distinguons deux pics dont le plus intense situé à 281,9 eV est attribué au niveau 1s du carbone provenant de TiC en accord avec la valeur trouvée par JOHANSSON et al. (49) 281,4 eV. Le deuxième pic à 284,5 eV peut être attribué soit à une contamination de surface par les hydrocarbures, soit à la présence de carbone libre dans l'échantillon. Cette attribution est délicate car les valeurs données dans la littérature montrent d'une façon générale que le niveau 1s du carbone provenant d'hydrocarbures et du graphite ont, aux erreurs expérimentales près, les mêmes valeurs. Quelques exemples sont cités dans le TABLEAU XXVI.

Bien que le pic situé à 284,5 eV dans notre échantillon diminue avec le bombardement ionique, semblant indiquer ainsi la présence d'hydrocarbures, on ne peut pas éliminer l'hypothèse de la présence de carbone libre dans le réseau de TiC ou au niveau des joints de grains.

IV-2-2 Spectres X.P.S. des dépôts

Les spectres X.P.S. ont été enregistrés avant et après décapage ionique sur des revêtements effectués à 400°C, 440°C, 480°C et 520°C.

Un spectre général enregistré pour des énergies cinétiques des électrons éjectés comprises entre 0 eV et 1500 eV avant et après décapage ionique permet de vérifier la nature des éléments présents dans les échantillons. L'exemple donné figure 30 montre qu'outre la présence de titane, on note celle de l'azote du carbone et de l'oxygène. Ces deux derniers éléments diminuent après bombardement ionique alors que l'azote augmente.

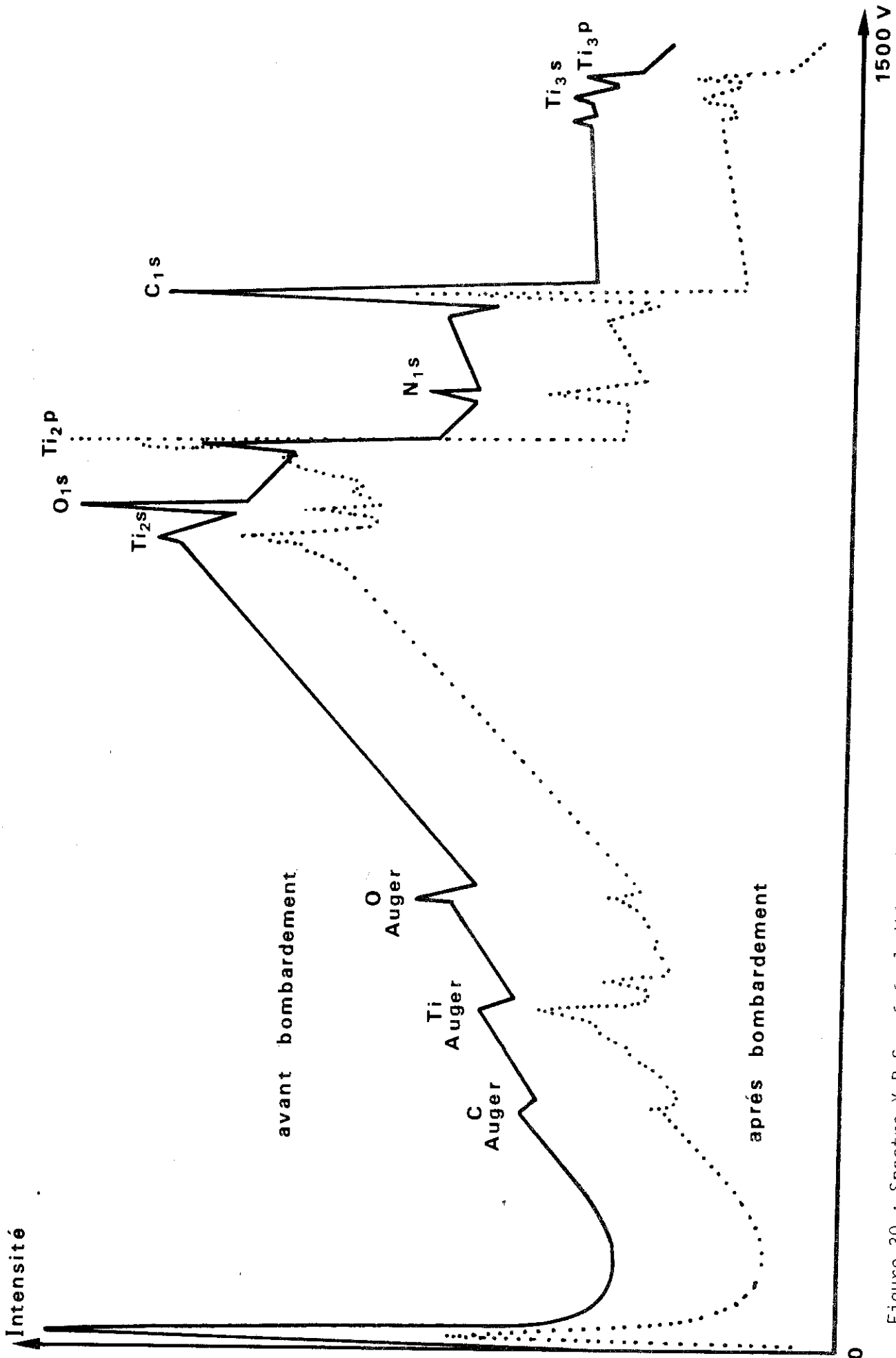


Figure 30 : Spectre X.P.S. général d'énergie cinétique des électrons émis d'un échantillon préparé à 520°C.

Composé \ Références	LINDBERG (55)	MALMSTEN (56)	JOHANSSON (57)	RIGA (58)	JOHANSSON (49)	HAMRIN (59)	HAGSTRÖM (60)	HIROKAWA (61)	ce travail
Hydrocarbure	285,0	285,0	284,3	C ₆ H ₆ 284,3 Tétracène 284,3	285,0 $\Delta E_{\ell}=3,6$			285,0 $\Delta E_{\ell}=3,1$	
Graphite					284,3 $\Delta E_{\ell}=2,9$	284,3	233,8		284,5 $\Delta E_{\ell}=2,6$
TiC					281,4			281,9	281,9

TABLEAU XXVI : Niveau C_{1s} dans le graphite et les hydrocarbures d'après la littérature. ΔE_{ℓ} est le déplacement observé par rapport au niveau C_{1s} de TiC.

Les spectres X.P.S. des niveaux $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ du titane et $1s$ du carbone et de l'azote sont représentés pour chaque type de dépôt figure 31 (400°C), figure 32 (440°C), figure 33 (480°C) et figure 34 (520°C).

IV-2-2-1 Niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du titane avant et après décapage ionique

Les spectres X.P.S. des niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du titane avant décapage montrent que les dépôts sont oxydés en surface et que cet état d'oxydation varie suivant les échantillons. L'échantillon préparé à 400°C (figure 31a₁) étant le plus oxydé. Dans le TABLEAU XXVII sont rassemblées les énergies de liaison des niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du titane dans cet échantillon.

Attribution	TiN	Ti O _n
Ti $2p_{3/2}$ E_L (eV)	455,6	458,9
Ti $2p_{1/2}$ E_L (eV)		464,9

TABLEAU XXVII : Energie de liaison des niveaux
Ti $2p_{1/2}$ et Ti $2p_{3/2}$ en surface
de l'échantillon.

Tout comme dans le nitrure de titane dans lequel nous trouvons quatre pics (TABLEAU XXIV), nous pouvons ici aussi faire les mêmes remarques et attribuer la formation de ces pics à l'oxydation du titane. Le décapage ionique par des ions Ar^+ fait plus ou moins disparaître cet état de surface et les énergies de liaison du niveau Ti $2p_{3/2}$ sont proches de celles observées dans TiN (TABLEAU XXVIII).

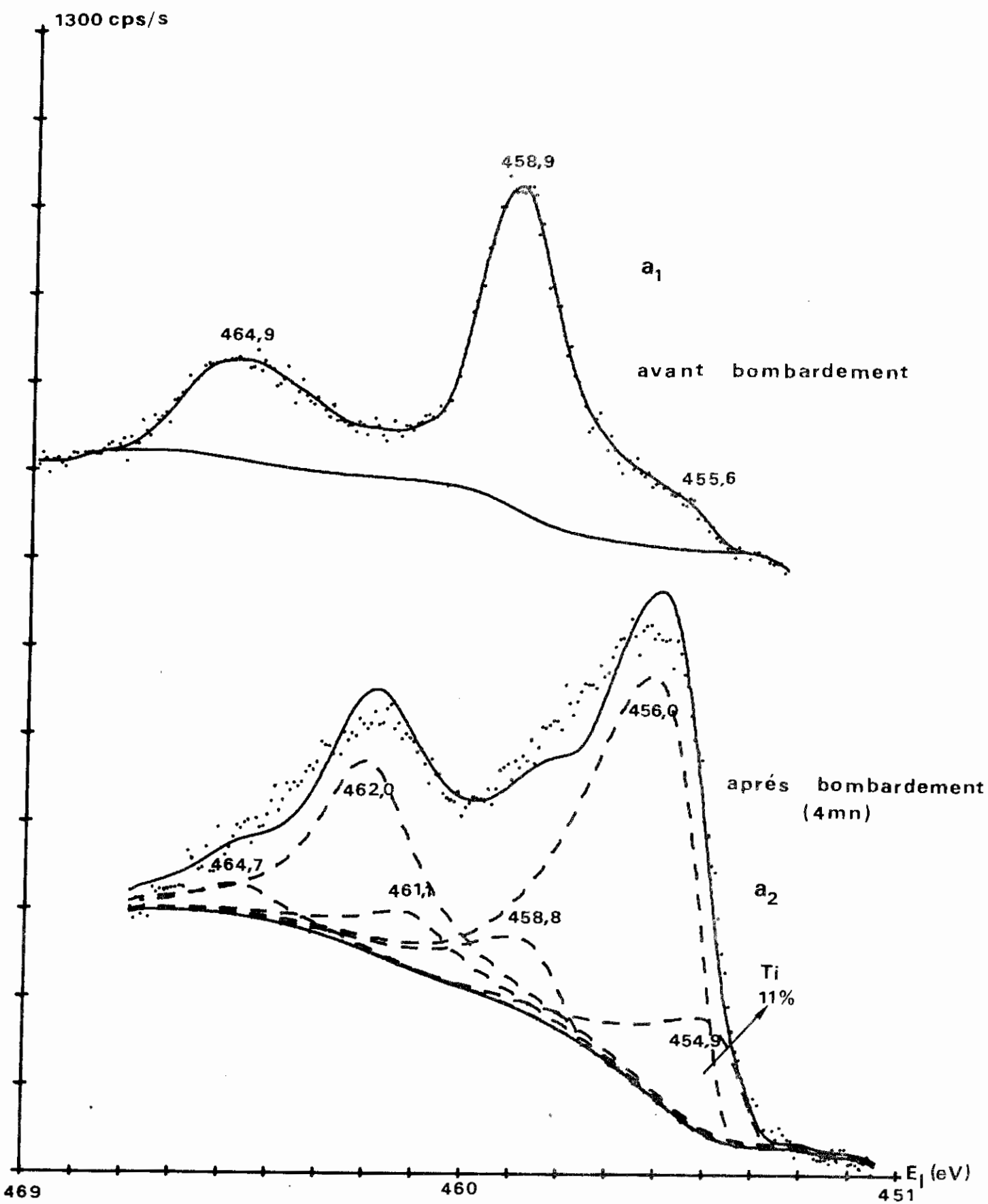


Figure 31a : Energie de liaison (E_l) des électrons des niveaux $Ti\ 2p_{1/2}$ et $Ti\ 3/2$ (échantillon $400^\circ C$).

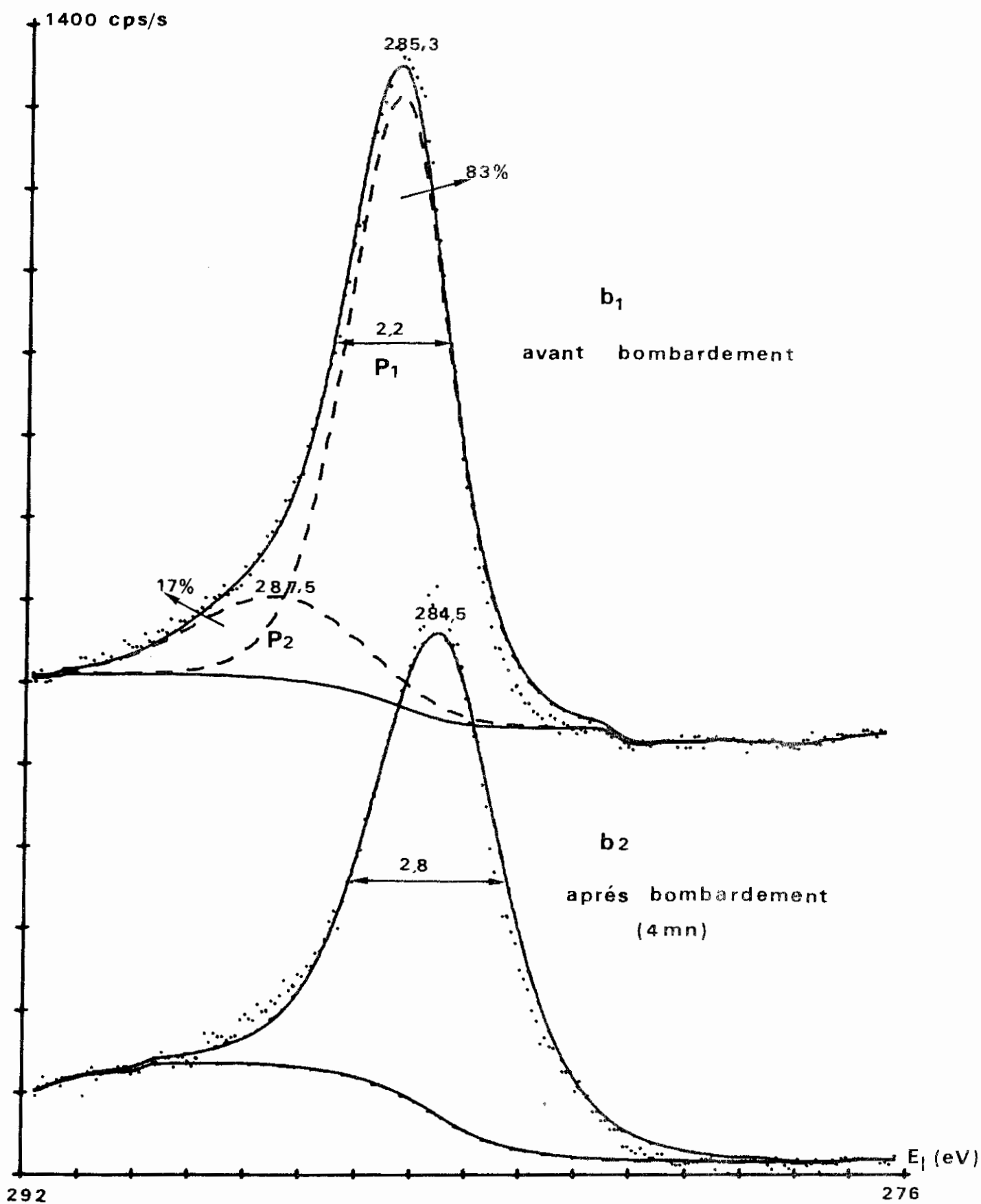


Figure 31b : Energie de liaison (E_l) des électrons de niveau C_{1s} (échantillon 400°C)

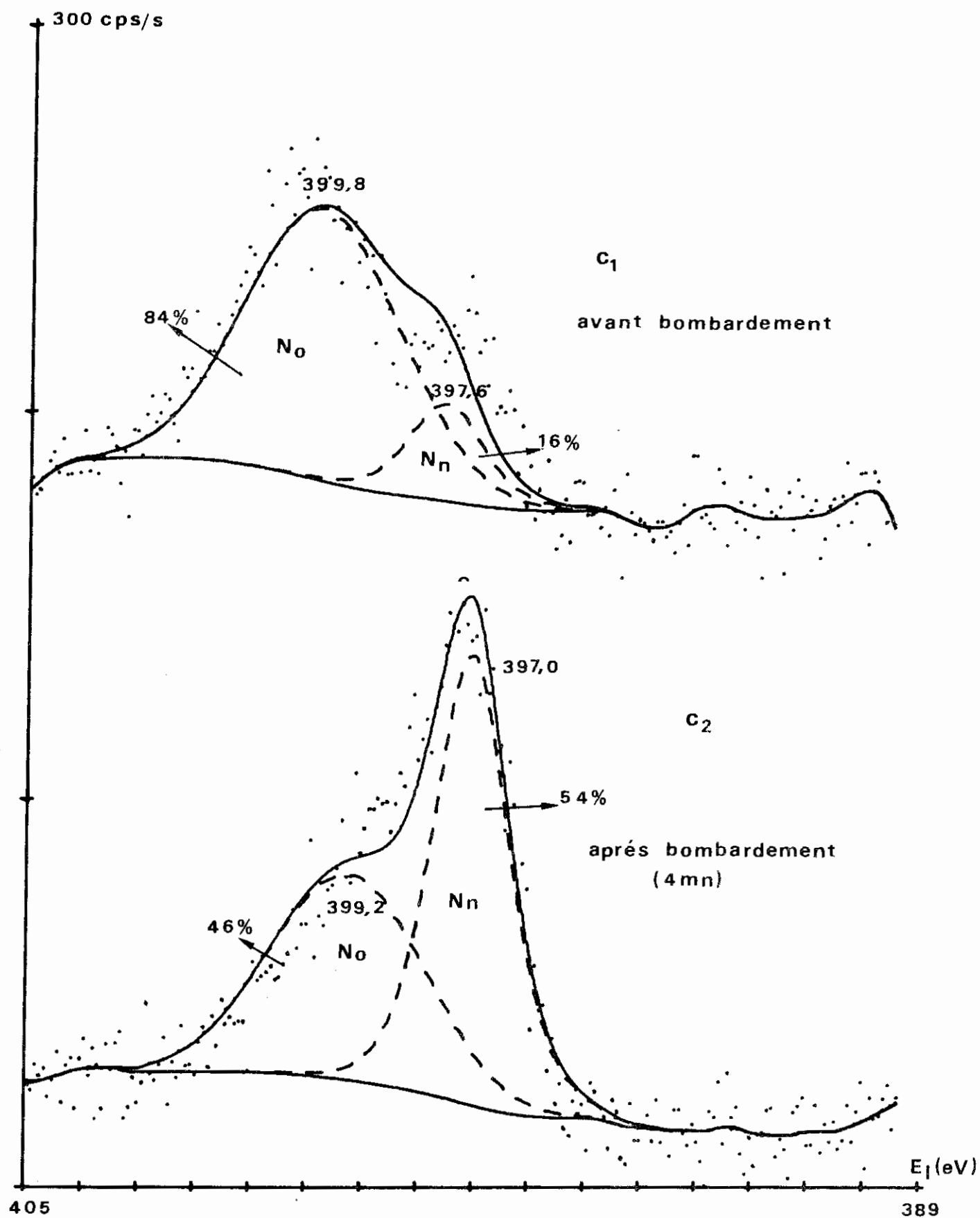


Figure 31c : Energie de liaison (E_l) des électrons du niveau N_{1s} (échantillon 400°C)

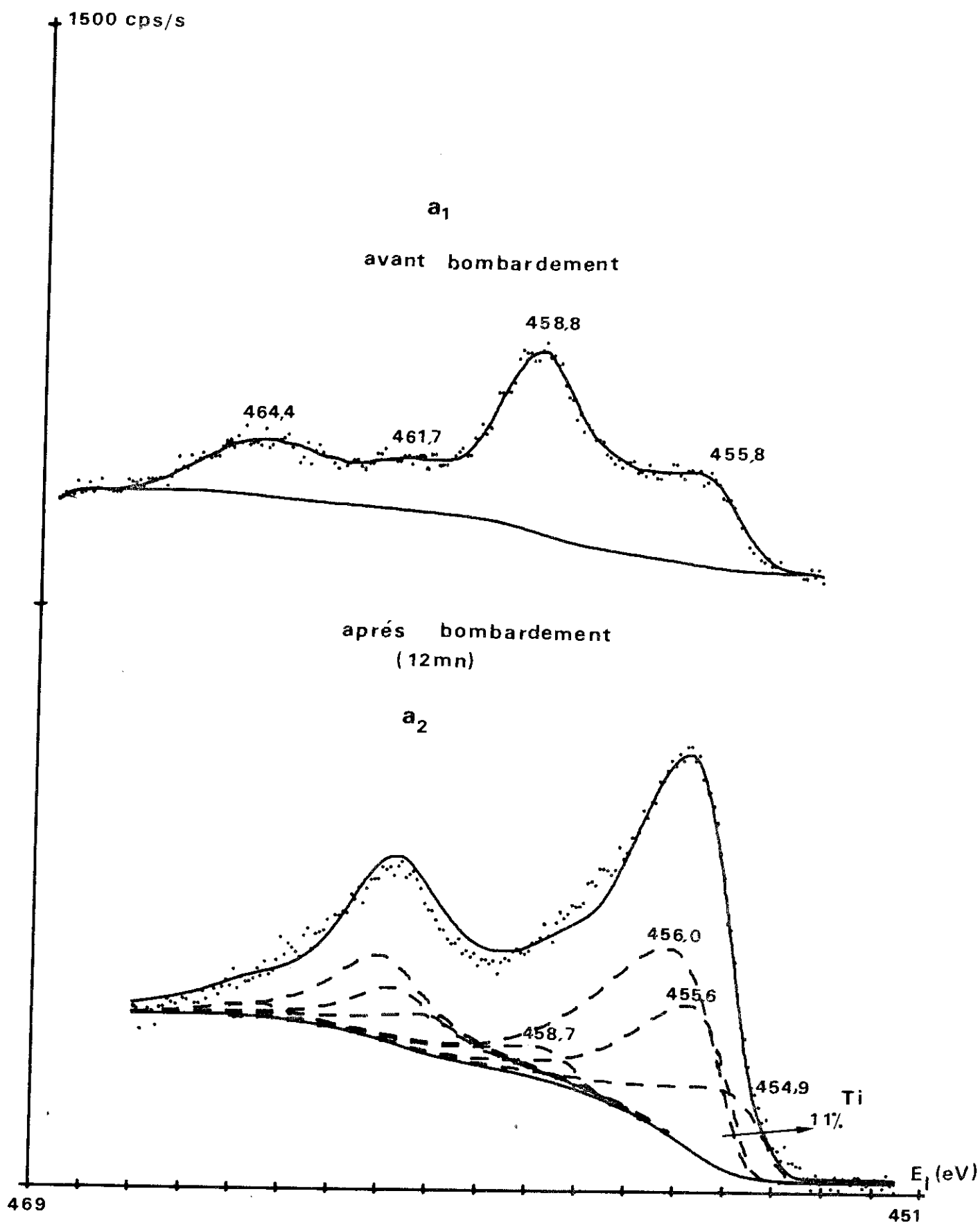


Figure 32a : Energie de liaison (E_l) des électrons des niveaux Ti $2p_{1/2}$ et Ti $2p_{3/2}$ (échantillon 440°C)

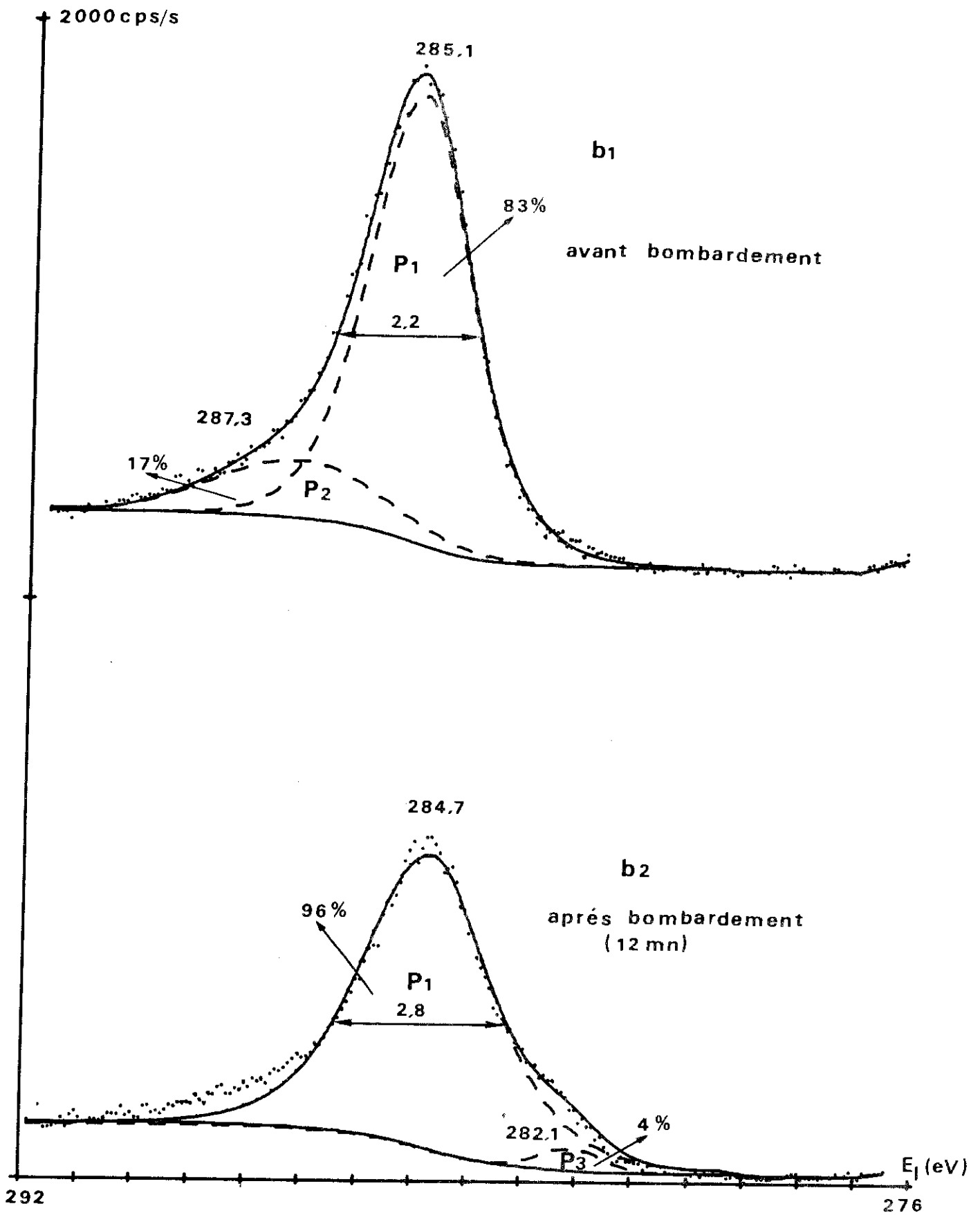


Figure 32b : Energie de liaison (E_l) des électrons du niveau C_{1s} (échantillon 440°C)

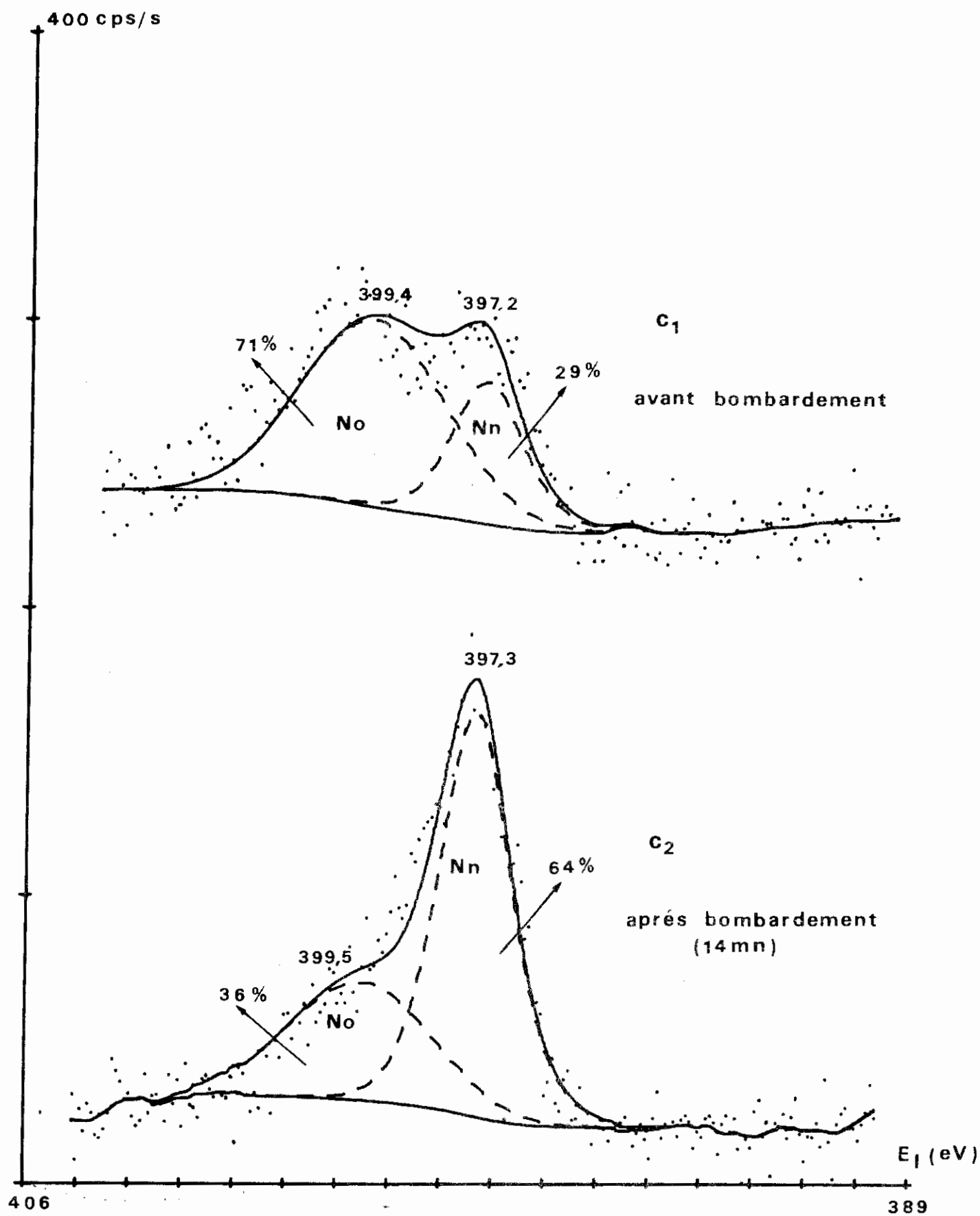


Figure 32c : Energie de liaison (E_l) des électrons du niveau N_{1s} (échantillon 440°C)

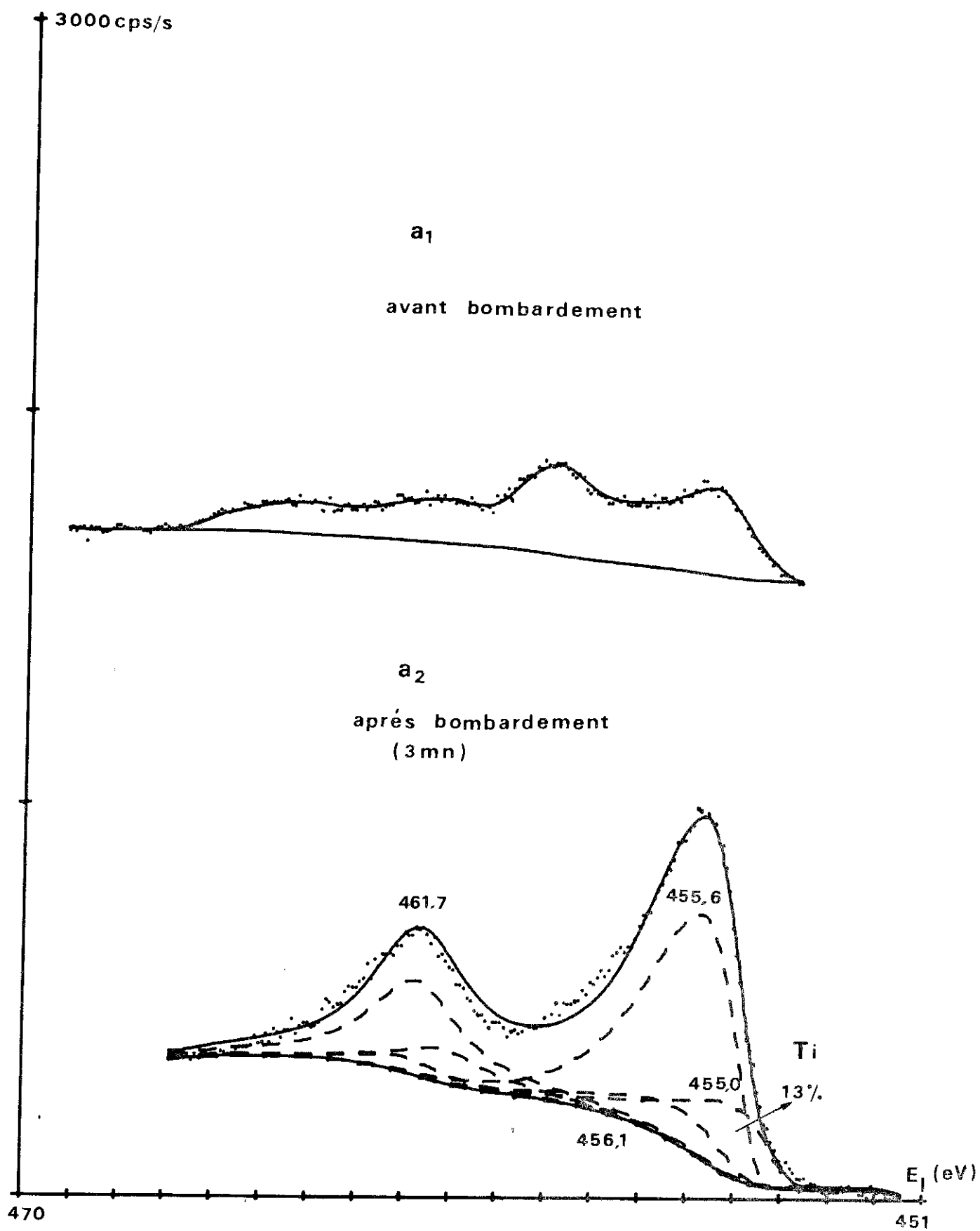


Figure 33a : Energie de liaison (E_l) des électrons des niveaux Ti $2p_{1/2}$ et Ti $2p_{3/2}$ (échantillon 480°C)

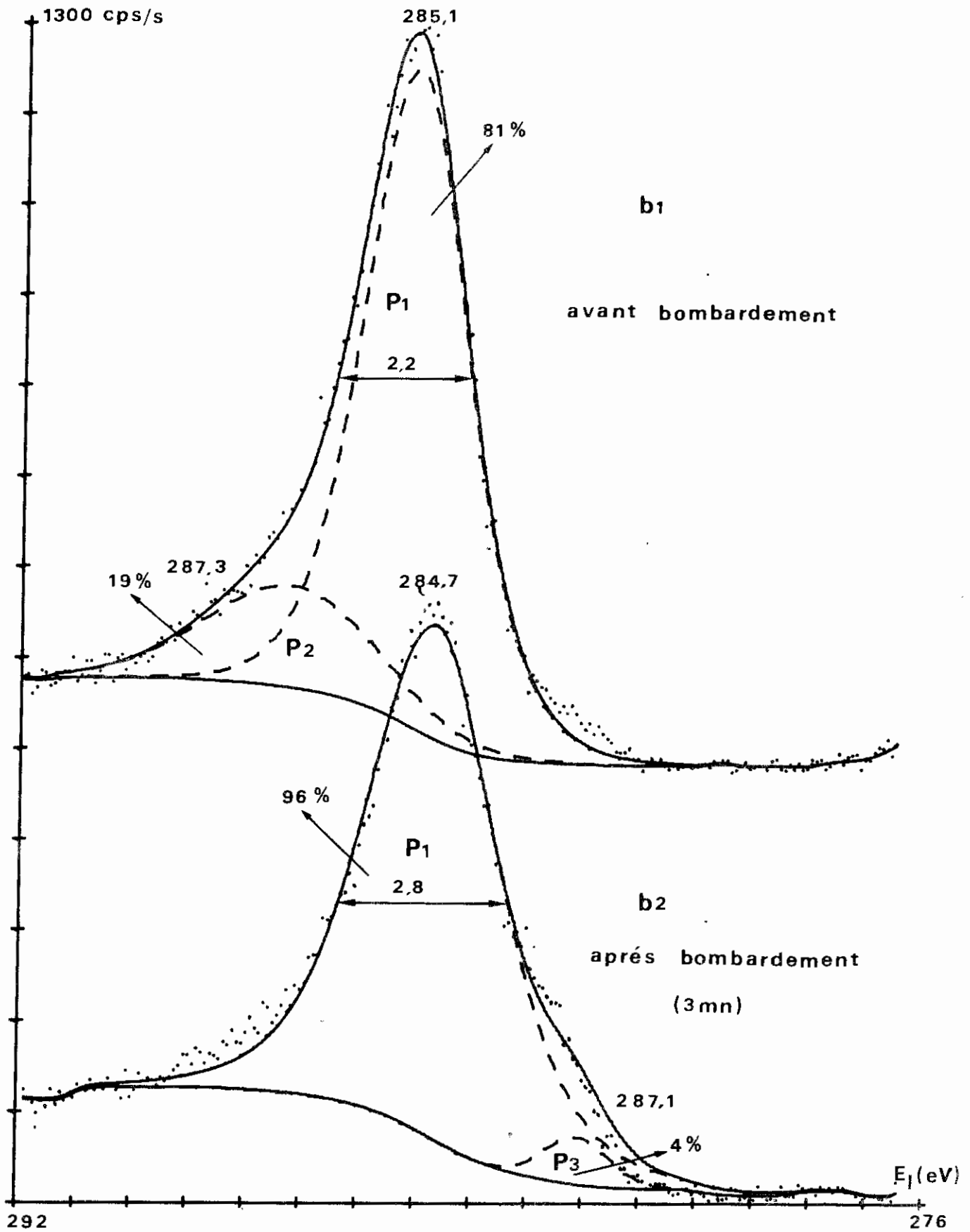


Figure 33b : Energie de liaison (E_l) des électrons du niveau C_{1s} (échantillon 480°C)

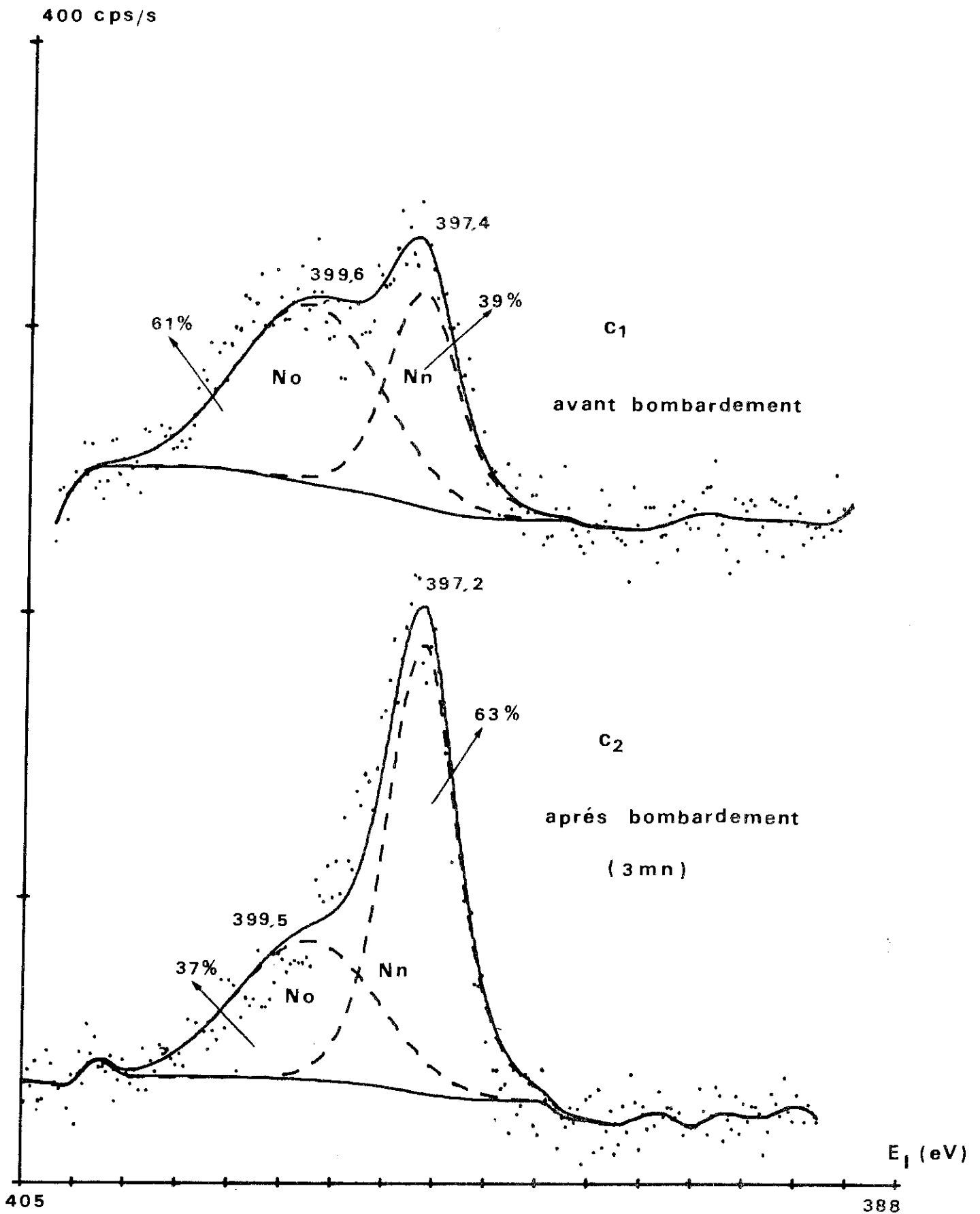


Figure 33c : Energie de liaison (E_l) des électrons du niveau N_{1s} (échantillon 480°C)

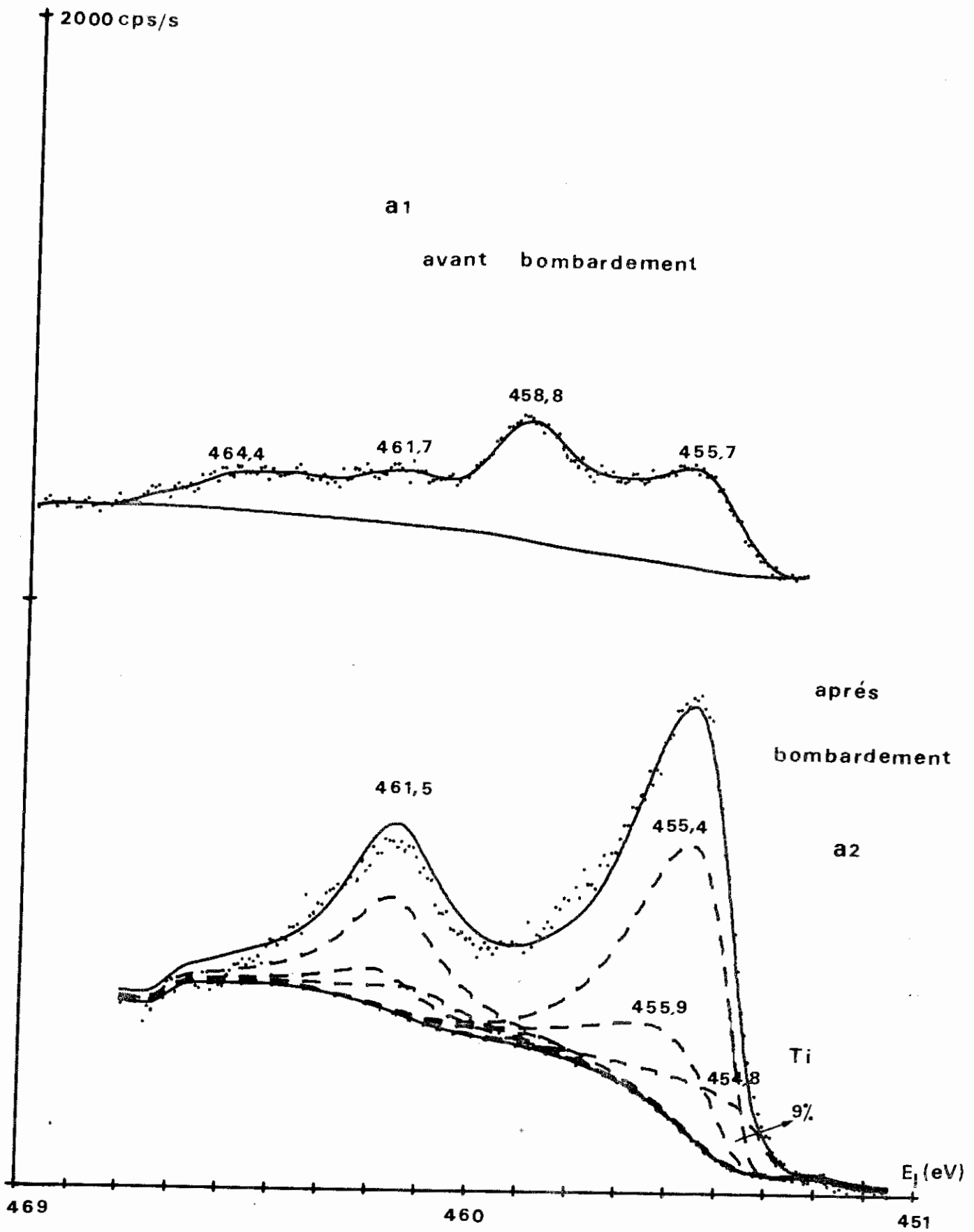


Figure 34a : Energie de liaison (E_b) des électrons des niveaux Ti 2p_{1/2} et Ti 2p_{3/2}

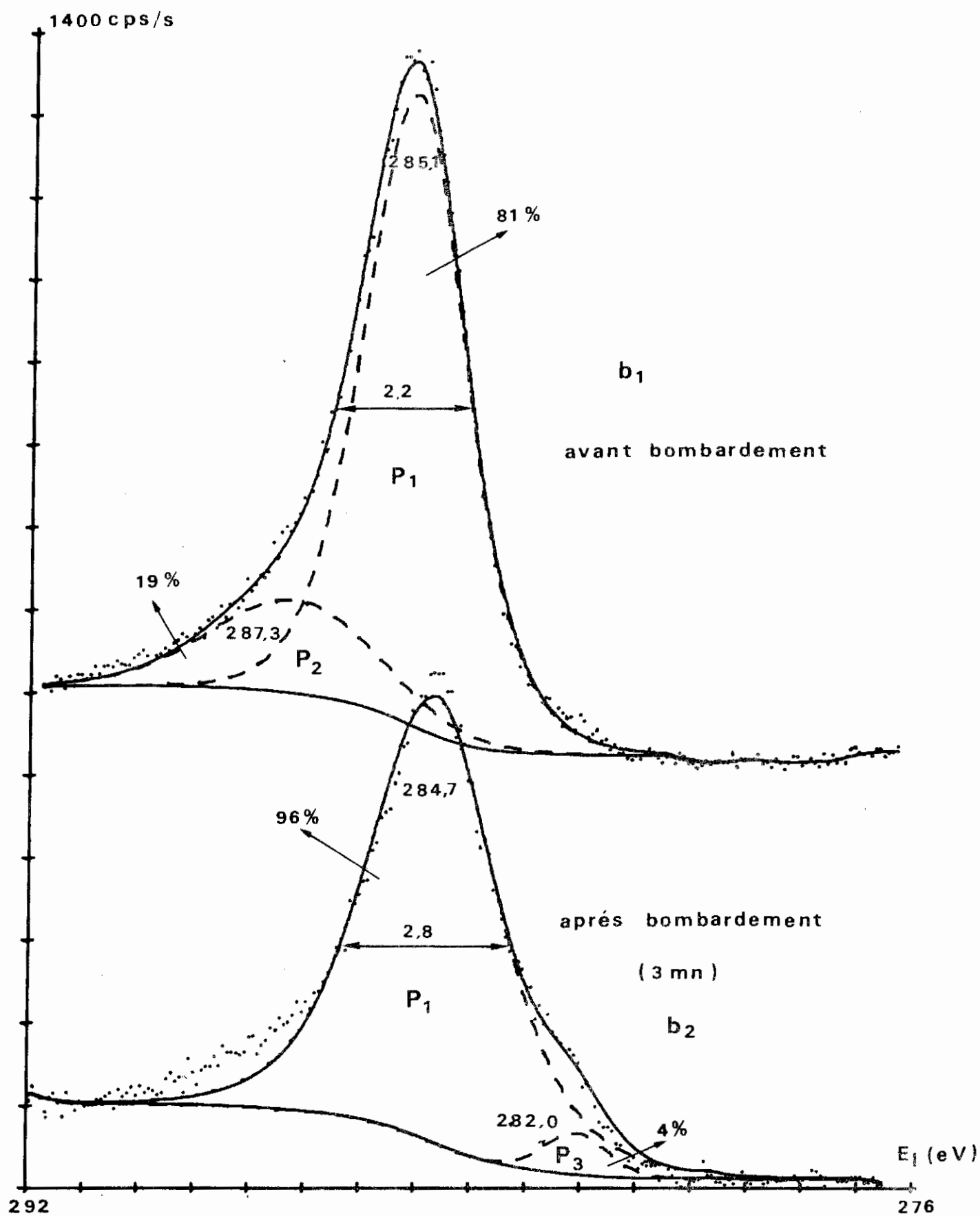


Figure 34b : Energie de liaison (E_l) des électrons du niveau C_{1s} (échantillon 520°C)

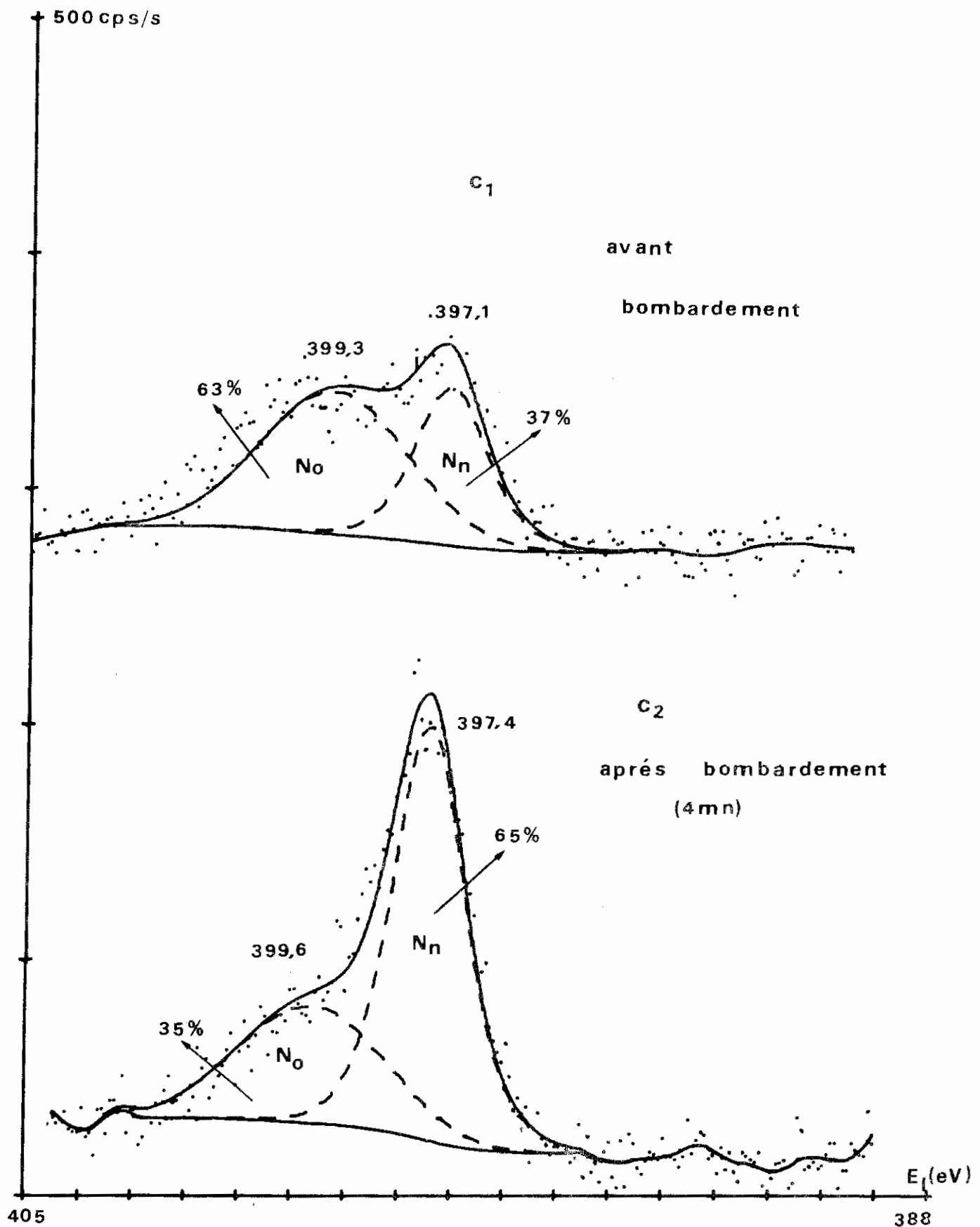


Figure 34c : Energie de liaison (E_l) des électrons du niveau N_{1s} (échantillon 520°C)

Echantillon	400°C	440°C	480°C	520°C	TiN
E_{ℓ} Ti $2p_{3/2}$ (eV)	456,0	456,0	455,6	455,4	455,5

TABLEAU XXVIII : Energie de liaison du niveau Ti $2p_{3/2}$ après décapage ionique de la surface.

IV-2-2-2 Niveau $1s$ du carbone avant et après décapage

Les enregistrements du niveau $1s$ du carbone font apparaître deux pics pour les différents dépôts avant décapage (figure 31b₁, 32b₁, 33b₁, 34b₁). Les énergies de liaison de ces deux carbones sont rassemblées dans le TABLEAU XXIX.

Echantillon	400°C	440°C	480°C	520°C
C_{1s} pic p_1	285,3	285,1	285,1	285,1
C_{1s} pic p_2	287,5	287,3	287,3	287,3
ΔE_{ℓ}	2,2	2,2	2,2	2,2

TABLEAU XXIX : Energie de liaison (eV) du niveau C_{1s} pour les deux carbones détectés avant décapage.

Le pic (p_1) le plus intense, situé à plus basse énergie, est attribué à du carbone provenant de composés organiques ayant entre-eux des liaisons C-C et C-H. Le deuxième pic (p_2), plus faible en intensité, (17 % à 19 % de l'aire totale sous la courbe) pose des problèmes quant à son attribution. Toutefois, l'énergie de liaison du niveau C_{1s} qui fait état d'un déplacement de

2,2 eV par rapport au niveau C_{1s} des hydrocarbures nous fait penser à une liaison entre le carbone et un élément plus électronégatif que le carbone (oxygène ou azote). Si l'on considère les produits cités dans le TABLEAU XXX (62),

Composé	$O=C(NH_2)_2$ urée	$S=C(NH_2)_2$ thiourée	$O_2N-N=C(NH_2)_2$ nitroguanidine	$N \equiv C-N=C(NH_2)_2$ (b) (a) NH ₂ cyanoguanidine
C_{1s} (eV)	288,5	287,8	288,0	(a) 288,0 (b) 286,2

TABLEAU XXX : Niveau C_{1s} dans certains composés organiques présentant des liaisons carbone-azote et carbone-oxygène, d'après (62)

on voit que le niveau $1s$ du carbone lié à un atome d'oxygène (urée) est situé à 288,5 eV alors que pour la thiourée où le carbone est lié à un atome de soufre et à des atomes d'azote, LEE et al. (62) trouvent une énergie de liaison de 287,8 eV proche de la valeur que nous trouvons pour le carbone p_2 . Cette comparaison a été effectuée en raison de l'électronégativité du soufre (1,5 dans l'échelle de Pauling) qui est identique à celle du carbone. D'autre part, le fait que ce pic p_2 représente dans tous les échantillons le même pourcentage de l'aire totale sous la courbe quel que soit l'état d'oxydation de la surface, nous incite à l'attribuer à un atome de carbone lié à un atome d'azote plutôt qu'à un atome d'oxygène.

Après bombardement ionique, l'intensité globale du niveau $1s$ du carbone diminue et la valeur de l'énergie de liaison change pour passer en moyenne de 285,3 eV à 284,7 eV se rapprochant de l'énergie du niveau C_{1s} du graphite. Un pic (p_3) figures 32b₂, 33b₂, 34b₂, situé à plus basse énergie et représentant en moyenne 4 % de l'aire totale sous la courbe est mis en évidence et est attribué à la présence de carbure de titane, TABLEAU XXXI. L'échantillon préparé à 400°C ne présente pas ce pic.

Echantillon	400°C	440°C	480°C	520°C	TiC
E liaison (eV)	/	282,1	282,0	282,1	281,9

TABLEAU XXXI : Niveau 1s du carbone (pic p_3) mis en évidence après décapage ionique.

Le pic C_{1s} situé autour de 287,4 eV est fortement affaibli après décapage. Il n'a pas été représenté dans les courbes tracées car sa surface est très faible.

En conclusion, trois types de carbone sont détectés dans les échantillons :

- C_{1s} 287,4 eV provenant d'une liaison carbone-azote,
- C_{1s} 285 eV provenant de chaînes hydrocarbonées,
- C_{1s} 282 eV provenant de carbure de titane.

IV-2-2-3 Niveau 1s de l'azote avant et après décapage

Les enregistrements des niveaux 1s de l'azote mettent en évidence, sur nos échantillons tout comme sur l'échantillon de référence TiN, deux pics provenant de deux types d'azote que nous appellerons N_n pour le pic situé à plus basse énergie et provenant certainement de nitrure de titane et N_o le pic à plus haute énergie pouvant provenir d'une forme oxydée comme dans TiN ou d'un azote d'origine organique. Après décapage ionique, la quantité de N_o diminue alors que celle de N_n augmente et les énergies de liaison du niveau 1s des deux types d'azote sont les mêmes qu'avant décapage, TABLEAU XXXII.

Echantillon	400°C	440°C	480°C	520°C	TiN
N _o	avant	399,8	399,4	399,6	399,3
	décapage				399,5
	après	399,2	399,5	399,5	399,6
N _n	avant	397,6	397,2	397,4	397,1
	décapage				397,2
	après	397,0	397,3	397,2	397,4

TABLEAU XXXII : Energie de liaison du niveau N_{1s} des azotes N_o et N_n avant et après décapage ionique.

D'après les valeurs répertoriées dans ce tableau, nous pouvons attribuer le pic N_n à la formation de nitrure de titane. Le pic N_o, tout comme pour TiN pourrait être attribué à une forme oxydée de l'azote d'autant plus qu'en surface des échantillons les proportions des deux types d'azote varient suivant l'état d'oxydation de surface. Par exemple, dans le dépôt effectué à 400°C dans lequel on note un état d'oxydation important, le pic N_o est majoritaire. Les pourcentages respectifs des deux types d'azote pour les différents échantillons sont représentés dans le TABLEAU XXXIII.

Echantillon	400°C	440°C	480°C	520°C
N _o ≈ 399,5	84 %	71 %	61 %	63 %
N _n ≈ 397,3	16 %	29 %	39 %	37 %

TABLEAU XXXIII : Pourcentages respectifs des deux types d'azote (ces pourcentages représentent les pourcentages des aires de N_o et N_n après décomposition des courbes).

Ce fait peut s'expliquer en admettant une forme oxydée de l'azote comme dans le cas du nitrure de titane. Si l'ion NO^- ($m/q = 30$) n'est pas identifié dans les spectres de masse des ions secondaires négatifs de nos échantillons, contrairement à l'échantillon de nitrure de titane, un ion à $m/q = 42$ attribué à la forme ONC^- est mis en évidence et pourrait être à l'origine du niveau $1s$ de N_0 . Toutefois, cette attribution n'est pas aisée car N_0 peut également provenir de molécules organiques azotées. En effet, HONDA et al. (53) notent les niveaux N_{1s} pour la molécule NH_3 physisorbée sur du fer à 399,8 eV et celui de l'éthylène diamine physisorbée à 399,6 eV et chimisorbée à 399,4 eV sur le même métal. D'autre part, certaines valeurs de l'énergie de liaison dans le niveau N_{1s} de composés organiques azotés déposés sur une feuille d'or et dont les effets de charge ont été minimisés en inondant l'échantillon d'un flux d'électrons (0,4 mA) d'énergie cinétique nulle (62) sont représentées dans le TABLEAU XXXIV.

Composé	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ urée	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ thiourée	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{O}_2\text{N}-\text{N}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ (b)(a) (a) nitroguanidine	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ (c) (b) (a) cyanoguanidine	N_0 Ce travail
E liaison (eV)	399,3	399,0	(a) 399,0 (b) 405,3	(a) = 399,0 (b)+(c) \approx 398	399,5

TABLEAU XXXIV : Niveau N_{1s} dans certains composés organiques azotés d'après (18).

La concordance que l'on note entre la valeur du niveau $1s$ de N_0 et les exemples cités ci-dessus permet d'envisager la présence de molécules organiques azotées comprenant des liaisons carbone-azote. Ceci est en accord avec les spectres de masse des ions secondaires négatifs qui font apparaître des ions du type $\text{C}_n\text{N}_{n-1}^-$.

En conclusion, nous pouvons attribuer le pic N_n (397,2 eV) à du nitrure de titane, et le pic N_0 soit à une forme oxydée de l'azote soit à la

présence de molécules organiques azotées. Les deux formes de N_0 envisagées peuvent être également présentes en même temps dans le dépôt, c'est ce qui semble ressortir des spectres de masse des ions secondaires.

IV-2-3 Conclusion

Plusieurs points peuvent être dégagés des résultats X.P.S. exposés ci-dessus.

La décomposition thermique de $[Ti(bipy)_3]$ ne permet pas d'obtenir exclusivement du titane métallique. En effet, si l'oxydation de la surface provient de l'interaction de l'oxygène de l'air avec des atomes de titane à l'état métallique, ceux-ci devraient être mis en évidence après décapage de la surface par bombardement ionique : la décomposition des courbes représentant les pics $Ti\ 2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ fait apparaître effectivement la présence d'à peu près 15 % de titane métallique pour chaque échantillon.

La décomposition thermique de $[Ti(bipy)_3]$ ne permet pas d'obtenir du carbure de titane. Seule une petite quantité de TiC apparaît après bombardement ionique. Notons que l'échantillon préparé à $400^\circ C$ ne présente pas ce pic.

Les dépôts contiennent de l'oxygène. Les intensités des pics représentant les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du titane situés à 464,7 eV et 458,9 eV et que l'on attribue à une forme oxydée du titane autre que TiO_2 sont importantes à la surface de l'échantillon. L'oxydation en surface dépend du temps de séjour de l'échantillon à l'air comme on peut s'en rendre compte figure 35 où sont représentés les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du titane de deux échantillons préparés selon des conditions expérimentales identiques. Après décapage ionique, cet état d'oxydation diminue mais reste présent dans le dépôt. On remarque que l'évolution de l'oxydation au coeur du dépôt est fonction de l'importance de l'oxydation à la superficie. En effet, sur l'échantillon préparé à $400^\circ C$ et sur lequel l'oxydation de surface est plus importante, (figure 31a₁) que pour l'échantillon $520^\circ C$ (figure 34a₁), on voit qu'après un bombardement ionique de 4 et 3 minutes, l'oxydation est plus importante dans le premier échantillon que dans le second. On peut donc penser que la présence d'oxygène est due pour une grande partie à une diffusion de l'oxygène de l'air. Cependant, il n'est pas possible d'écarter la possibilité d'une oxydation du dépôt à partir de l'oxygène résiduel provenant de l'appareillage de décomposition.

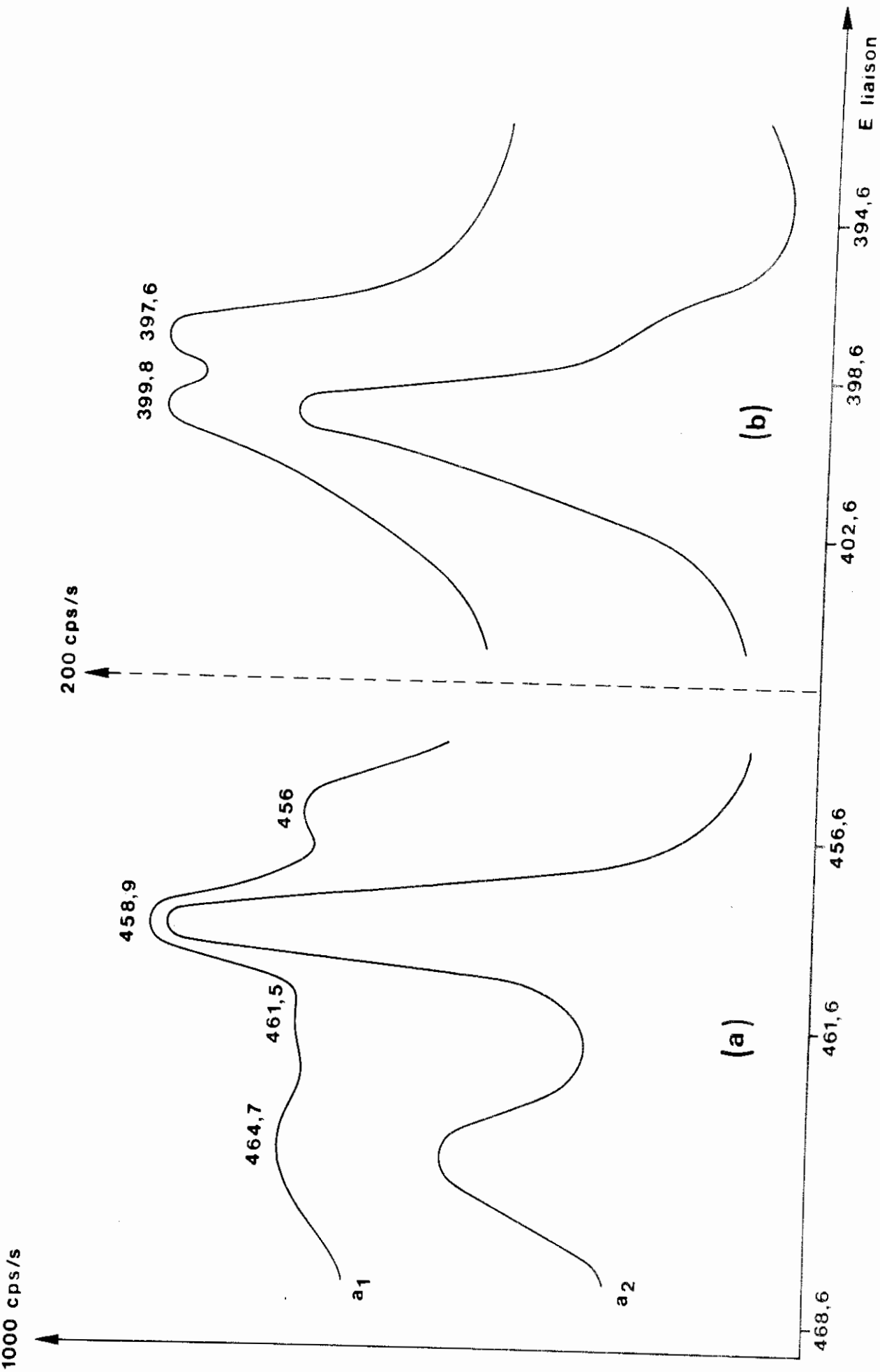


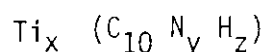
Figure 35: Niveaux 2p_{1/2}, 2p_{3/2} du titane (a) et 1s de l'azote (b) d'un échantillon préparé à 480°C.
La forme oxydée du titane varie suivant les temps de séjour à l'air (a₁) 1 mois
(a₂) 2 mois

Le carbone est présent dans le dépôt. Avant bombardement ionique, l'énergie de liaison des électrons 1s du carbone est située aux alentours de 285 eV, valeur qui est identique à celle citée dans la littérature par plusieurs auteurs pour les hydrocarbures. Ce fait est à rapprocher de la présence d'un azote organique (399,5 eV). Après bombardement ionique, l'énergie de liaison est plutôt proche de celle du carbone amorphe, le déplacement observé dans ce travail 0,6 eV par rapport au niveau C_{1s} des hydrocarbures étant du même ordre de grandeur que celui cité par JOHANSSON et al. (49) (0,6 eV) pour le graphite.

Les dépôts contiennent de l'azote. Deux types d'azote sont mis en évidence. Un azote présentant un niveau d'énergie de liaison identique à celui du nitrure de titane, et un azote provenant soit d'une forme oxydée soit d'origine organique ou les deux formes en même temps.

IV-3 DISCUSSION DES RESULTATS DU S.I.M.S. ET DU X.P.S.

Les analyses chimiques précédemment effectuées sur des revêtements obtenus sur des substrats de chlorure de sodium, de bromure de potassium montrent que les rapports des pourcentages $\frac{C}{N}$ sont proches de ceux de la 2,2'-bipyridine alors que le rapport $\frac{C}{H}$ fait apparaître un déficit en hydrogène. La composition globale des différents dépôts calculée en considérant qu'il y a 10 atomes de carbone comme dans la 2,2'-bipyridine peut être représentée par la formule suivante :



Les valeurs de x, y et z varient d'une façon aléatoire en fonction des dépôts. Certains exemples des valeurs de x, y et z obtenues sur divers substrats sont rassemblés dans le TABLEAU XXXV.

Substrat	Na Cl	K Br	Cu
Formule	$Ti_5 C_{10} N_2 H_5$	$Ti_{5,5} C_{10} N_{1,9} H_{2,6}$	$Ti_{4,4} C_{10} N_{1,7} H_5$
$Ti_x(C_{10} N_y H_z)$	$Ti_{7,2} C_{10} N_{1,9} H_8$		

TABLEAU XXXV : Exemples de compositions de revêtements en considérant qu'il y a 10 atomes de carbone.

Les dosages des éléments effectués à partir des aires des courbes obtenues par X.P.S. donnent des résultats différents et sont rassemblés dans le TABLEAU XXXVI.

Echantillon	400°C	440°C	480°C	520°C
Formule	$Ti_{2,7} C_{10} N_2$	$Ti_{2,7} C_{10} N_2$	$Ti_{3,6} C_{10} N_{2,3}$	$Ti_{2,8} C_{10} N_{2,6}$

TABLEAU XXXVI : Analyses obtenues à partir des aires sous les courbes X.P.S.

Notons que dans ces analyses, l'oxygène contenu dans les dépôts n'a pas été pris en considération. Les valeurs obtenues à partir des spectres X.P.S. doivent cependant être prises avec beaucoup de précautions car l'analyse quantitative X.P.S. ne peut être considérée bonne qu'à partir du moment où l'on possède des échantillons de référence de bonne qualité. L'écart que l'on observe dans les valeurs du titane par exemple entre l'analyse chimique et l'analyse X.P.S. s'explique par le fait que les courbes lissées (figures 31a₂, 32a₂, 33a₂, 34a₂) représentant les niveaux 2p_{1/2} et 2p_{3/2} du titane ne coïncident pas exacte-

ment avec les points expérimentaux. Nous admettons donc que l'analyse chimique est plus représentative de la composition réelle des dépôts. On peut donc considérer, d'après ces résultats que la molécule de 2,2'-bipyridine qui est également le gaz majoritaire de décomposition puisqu'il représente en moyenne 97 % de la phase gazeuse est à l'origine de la présence de résidus organiques dans le dépôt. Les autres gaz de décomposition étant identiques dès 400°C à ceux obtenus lors de la décomposition thermique de la 2,2'-bipyridine seule à 700°C.

Ceci peut s'expliquer par l'existence d'une couche limite qui permet de rendre compte des phénomènes d'échange de matières à l'interface dépôt-substrat. EVERSTEYN et al. (63) ont les premiers visualisé avec des fumées de TiO_2 la couche limite existant au voisinage de la surface d'un dépôt de silicium. Ils ont ainsi mis en évidence à l'interface de la surface du dépôt et de la phase gazeuse une couche immobile à l'intérieur de laquelle les échanges de matière s'effectuent essentiellement par diffusion. Cet auteur a fait par ailleurs l'hypothèse que la fraction molaire des différentes espèces contenues dans la phase gazeuse d'un réacteur horizontal est au contraire constante dans tout le réacteur en dehors du voisinage immédiat de la surface du dépôt. Si l'on prend cette surface comme origine, le gradient du nombre de molécules est positif pour une espèce dissociée sur la surface et négatif pour une espèce formée sur la surface. La figure 36 illustre cette variation dans le cas de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$.

Les échanges de matière s'effectuant par diffusion dans la couche limite, il en résulte une séparation entre les molécules lourdes (2,2'-bipyridine par exemple) et les molécules légères (C_2H_2 , HCN), ces dernières s'éliminant plus vite.

En fonction de ceci, deux mécanismes peuvent être avancés pour expliquer la présence de résidus organiques dans les dépôts.

Mécanisme 1 : La rupture des liaisons titane-azote dans la molécule adsorbée $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ est totale. Les molécules de 2,2'-bipyridine restent adsorbées sur le titane avant leur élimination par pompage. De la durée de vie de ces espèces adsorbées dépendra la "pureté" du dépôt.

Mécanisme 2 : La rupture des liaisons titane-azote dans $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ n'est pas totale. Un certain pourcentage d'atomes de titane peut conserver des liaisons de coordination avec une molécule de 2,2'-bipyridine.

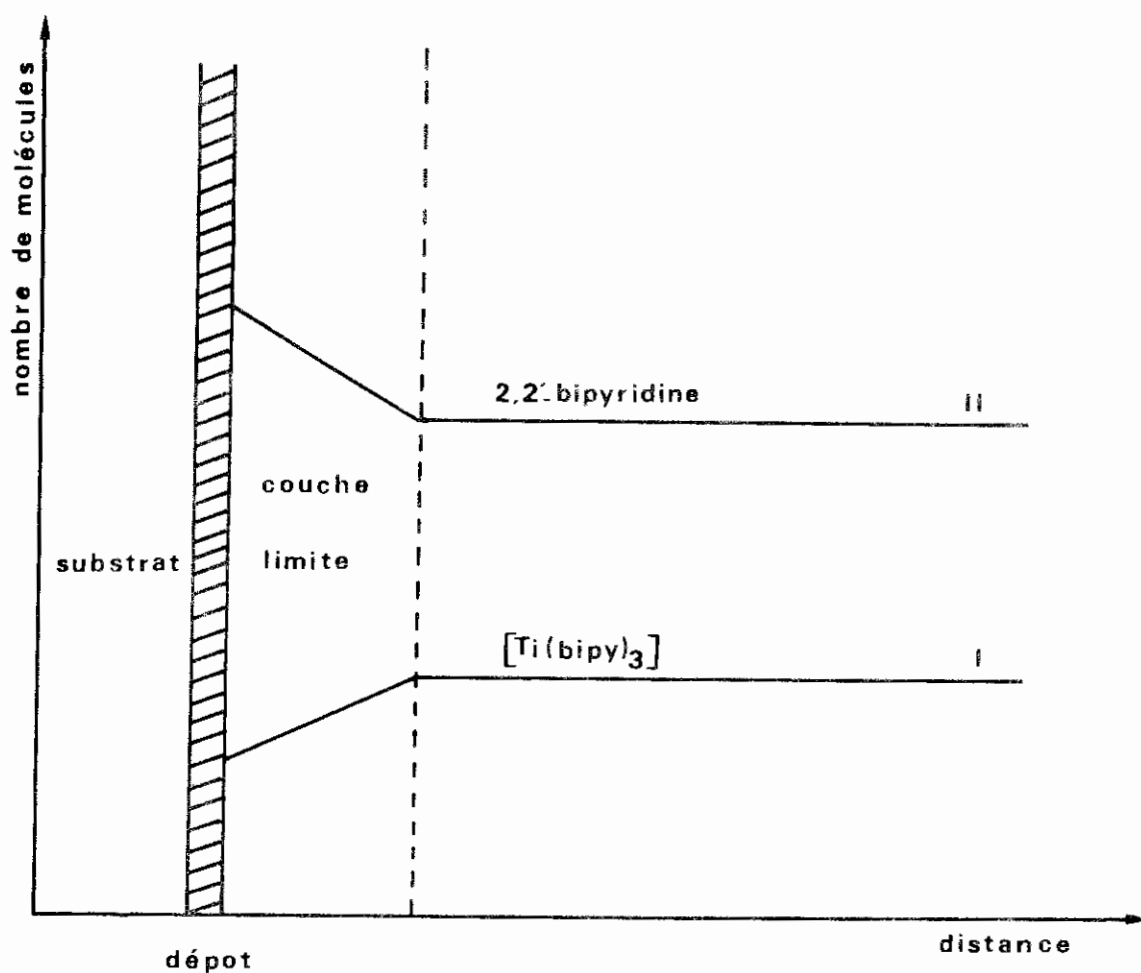
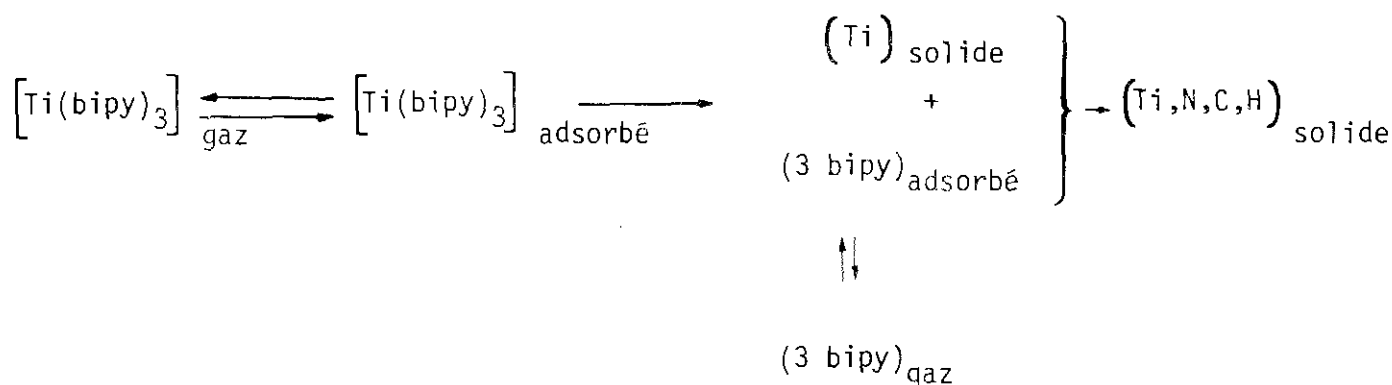


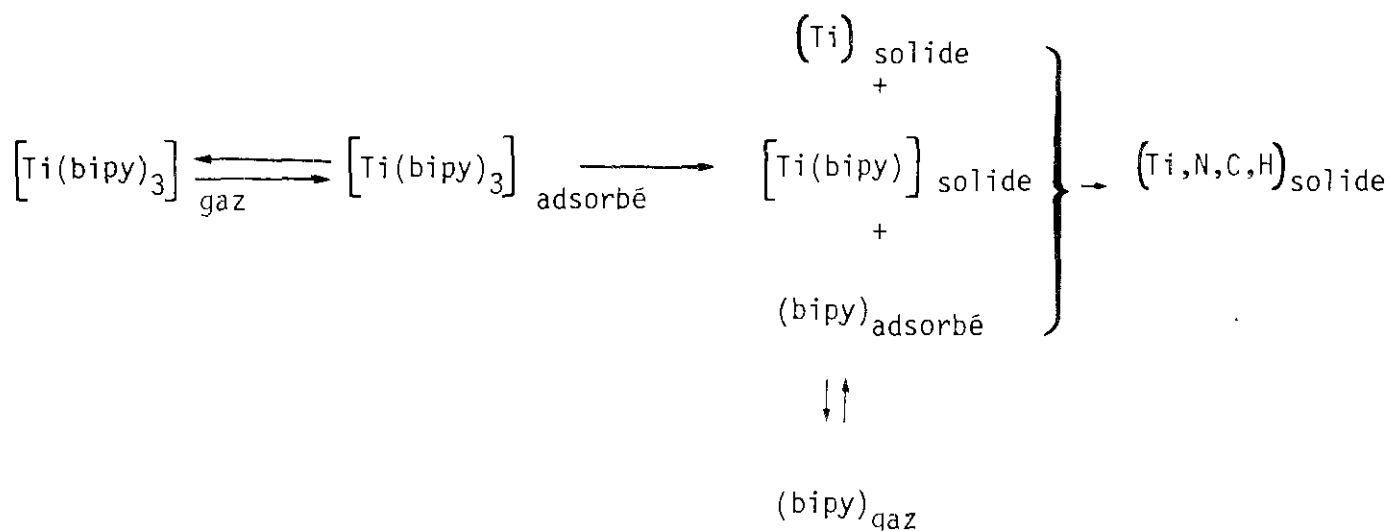
FIGURE 36 : Schéma représentant le nombre de molécules $[Ti(bipy)_3]$ décomposées sur le substrat (courbe I) et le nombre de molécules de 2,2'-bipyridine libérées par décomposition (courbe II) en fonction de la distance au-dessus de la surface du dépôt.

Ces deux mécanismes peuvent être résumés par les schémas suivants. Comme le montre la discussion ci-dessous, il est cependant impossible de trancher entre les deux.

Mécanisme 1 :



Mécanisme 2 :



Le titane est un métal très réactif à cause des orbitales d vides qu'il possède, il aura donc tendance à engager une véritable liaison chimique avec les gaz qu'il adsorbe. Bien que les mécanismes de la chimisorption ne soient pas bien connus, il est admis qu'elle peut se faire de façon dissociative ou non dissociative. Dans le cas de la 2,2'-bipyridine, l'adsorption peut s'effectuer suivant trois sites différents : par les atomes d'azote qui donnent leur doublet d'électrons aux orbitales d vides du titane, par formation de liaisons σ métal-carbone du cycle par perte d'un atome d'hydrogène et par ouverture des doubles liaisons du cycle. Aux températures pour lesquelles nous effectuons les dépôts, l'adsorption sera dissociative. ANDERSON et NYBERG (50) observent ce phénomène à température ambiante dans le cas de l'éthylène et du monoxyde de carbone

chimisorbée sur différents métaux. En particulier, la face (100) du nickel conduit à une adsorption dissociative dès 250°C (64). Même la molécule d'azote est adsorbée dissociativement (50) sur le titane et par chauffage, l'espèce adsorbée conduit à la formation de nitrure de titane. D'une manière générale, le titane est reconnu comme un métal adsorbant dissociativement la majorité des gaz. Dans le cas de la molécule de 2,2'-bipyridine, l'adsorption par les atomes d'azote devrait conduire à la formation de liaisons Ti-N et l'adsorption par les atomes de carbone à des liaisons Ti-C. Ces liaisons pouvant conduire respectivement par décomposition thermique au nitrure et carbure de titane. Ceci semble bien confirmé par la présence d'ions secondaires aux $m/q = 60, 72, 108$ et $m/q = 62, 110$ respectivement attribués à TiC et TiN ainsi que par les spectres X.P.S. dans lesquels on détecte la présence de carbure de titane ($E_L C_{1s}$ à 281,9 eV) et de nitrure de titane ($E_L N_{1s}$ à 397,2 eV). Toutefois, la présence d'hydrogène mise en évidence dans le coeur des dépôts par des ions du type TiC_2H^+ , $TiC_2H_2^+$ par exemple indique que si l'adsorption de la 2,2'-bipyridine s'effectue de façon dissociative, les atomes de carbone gardent un certain pourcentage de liaisons carbone-hydrogène. La présence d'ions C_n^- , $C_nH_x^-$ et $C_{n-1}N^-$ va également dans le sens d'une chimisorption dissociative à la température de dépôt considérée, il en est par ailleurs de même pour les gaz légers de décomposition identifiés par spectrométrie de masse. En effet, la 2,2'-bipyridine adsorbée sur le titane en engageant des liaisons carbone-métal perd son caractère d'hétérocycle insaturé et se décomposera à plus basse température en donnant des produits stables comme l'acétylène et l'acide cyanhydrique par exemple.

A la surface des échantillons, la concentration d'espèces organiques peut provenir d'une adsorption non-dissociative des gaz de décomposition pendant l'arrêt de l'expérience (la remise à température ambiante de l'échantillon s'effectue quand la pression dans l'appareillage est de 1×10^{-7} Torr). Les molécules organiques adsorbées peuvent alors être l'objet d'un certain nombre de réaction (65). En particulier, "BOND suggère que, par perte d'hydrogène, des polymères de haut poids moléculaires, fixés à la surface par de très nombreuses liaisons métal-carbone, peuvent se former". L'adsorption de molécules organiques azotées se fera, quant à elle, par l'atome d'azote. L'oxygène de l'air aurait pour effet de détruire ces liaisons par oxydation du métal et les molécules organiques seraient alors physisorbées. Cette hypothèse est en accord avec les profils de concentration des ions TiC_2H^+ , $TiC_2H_2^+$, $TiNC^+$ et Ti_2N^+ qui sont peu présents à la surface des échantillons et confirmée par X.P.S. puisque l'on voit

que le niveau N_{1s} ($E_{\ell} = 397,2$ eV) de l'azote du nitrure de titane est également faible. Par contre, la concentration de composés organiques en surface est confirmée par les pics C_{1s} ($E_{\ell} \approx 285$ eV et $287,3$ eV) et N_{1s} ($E_{\ell} \approx 399,5$ eV).

Dans le but de vérifier si des espèces organiques sont physisorbées à la surface des dépôts, nous avons effectué le spectre de masse de la phase gazeuse désorbée par chauffage à 200°C sous une pression de 1×10^{-7} Torr de dépôts réalisés à 440°C . Le spectre de masse obtenu est représenté figure 37. Toute identification de composés organiques à partir d'un tel spectre n'est pas aisée, il est certainement le reflet d'un mélange de plusieurs produits. On peut toutefois dire, puisque nous notons des pics pour des valeurs m/q élevées par rapport aux composés résultant de la décomposition de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$, qu'il est possible que nous ayons formation de polymères et que ceux-ci sont certainement linéaires. En effet, les différences de masse que l'on observe entre les principaux pics identifiés est de l'ordre de la valeur d'un atome d'azote ou d'un atome de carbone liés ou non à des atomes d'hydrogène. L'influence de l'oxygène sur les dépôts a également été vérifiée. Nous avons fait réagir en tube scellé préalablement vidé de toute atmosphère (pression résiduelle $\approx 1 \times 10^{-6}$ Torr) 100 torr d'oxygène sur des revêtements réalisés à 440°C par chauffage à 200°C . Au bout de 96 heures, les dépôts ne présentent plus leur aspect métallique et sont complètement oxydés. L'analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse fait ressortir une importante quantité de composés comme CO_2 , CO et H_2O . Cette oxydation réalisée à une température relativement basse montre bien que les dépôts contiennent des résidus organiques. Après élimination de la phase gazeuse ($\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) par pompage sous vide, le chauffage des substrats oxydés à 200°C permet de mettre en évidence des composés organiques de masse élevée mais dont les rapports m/q sont différents de ceux obtenus à partir de la désorption de la surface. Il est possible, dans ce cas, que l'on ait des formes oxydées de molécules organiques.

IV-4 CONCLUSION

En conclusion de cette étude, nous pouvons affirmer que les dépôts renferment des composés organiques en surface et au coeur.

L'incorporation de ces composés dans la couche en formation s'effectue certainement à partir de la 2,2'-bipyridine par un mécanisme de

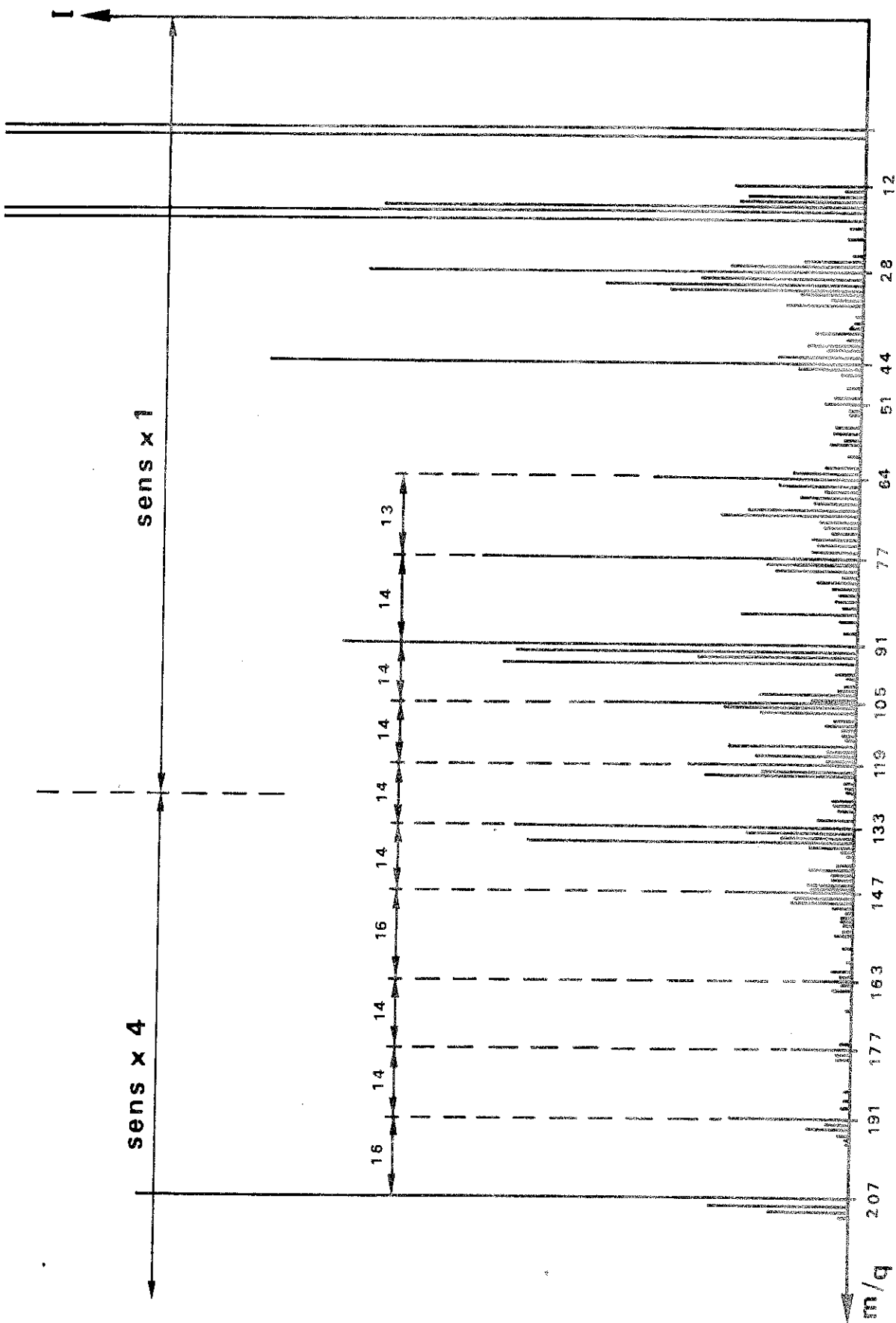


Figure 37: Spectre de masse de la phase gazeuse désorbée à partir de la surface des échantillons ($T^{\circ}C = 200$, $p \approx 1 \times 10^{-7}$ torr)

chimisorption dissociative conduisant principalement à la formation de liaisons titane-azote et titane-carbone évoluant en partie par décomposition thermique en nitrure et carbure de titane. L'existence de "réseaux carbonés" avec et sans azote a également été mise en évidence. Le phénomène d'oxydation à la surface des dépôts est rapide à l'air à température ambiante, il est total dès 200°C en présence d'une atmosphère d'oxygène en quatre jours.

L'originalité d'un tel matériau nous a poussés à étudier quelques propriétés des dépôts obtenus.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DES DÉPÔTS

V-1 ETUDE DE LA RESISTANCE A LA CORROSION DES DEPOTS

Les différents essais de dissolution des dépôts tentés au laboratoire lors de la mise au point d'analyses chimiques ont montré que le matériau constituant les revêtements est inerte vis-à-vis de divers milieux acides tels que :

- acide chlorhydrique concentré ou dilué à froid et à chaud,
- acide nitrique concentré ou dilué à froid et à chaud,
- acide fluorhydrique à 40 % à froid,
- acide sulfurique concentré à froid.

Ils sont seulement solubles dans l'acide sulfurique concentré et chaud. Il apparaît donc une très grande inertie des dépôts qui peut justifier leur utilisation comme revêtements anti-corrosion. C'est pourquoi une étude de leur comportement électrochimique en milieux acides (H_2SO_4 5N, HCl 6N et HBr 1N) a été entreprise. Compte tenu de la présence d'éléments métalloïdiques (C,N,H) dans les dépôts, les résultats obtenus ont été confrontés à ceux correspondant au titane non allié et aux composés TiC et TiN.

V-1-1 Résultats obtenus

Les courbes de polarisation anodique de dépôts effectués à 550°C sur des substrats cylindriques de silice et à 400°C, 440°C, 480°C et 520°C sur des substrats de verre "Pyrex" ont été tracées et comparées à celles obtenues pour le titane non allié, le nitrure de titane et le carbure de titane (figure 38 et figure 39).

Quand on met les revêtements en présence de chacun des milieux acides, le potentiel de corrosion atteint toujours une valeur supérieure à 0,6V/EHS, quelles que soient les conditions d'aération. Le carbure de titane et le nitrure de titane ont également des potentiels de corrosion dans le domaine passif (+ 0,42 et + 0,35 V/EHS respectivement en solution sulfurique aérée). Le titane polycristallin cependant est le siège d'une transition active-passive avec $E_{corr} = - 0,40$ V/EHS.

Dans la figure 38 sont représentées les courbes de polarisation anodique de dépôts obtenus à 480°C (courbe 1 substrat "Pyrex") et à 500°C (courbe 2 substrat silice) ainsi que du titane non allié polycristallin et du carbure de titane. On peut voir que le type de dépôts réalisé à 550°C a un comportement électrochimique comparable à celui du carbure de titane. En effet, ces deux matériaux présentent un pic de dissolution anodique à 1,1 V/EHS. La courbe 1 représentative d'un dépôt obtenu sur une plaque de verre "Pyrex" ne présente pas ce pic. C'est pourquoi le comportement électrochimique de dépôts préparés à température variable (400, 440, 480 et 520°C) a été plus particulièrement étudié (figure 39).

Les courbes de polarisation anodique des dépôts obtenus à ces températures ((a),(b),(c),(d), figure 39) n'ont pas le même aspect que celle obtenue pour le carbure de titane dans la zone située entre 0,4 et 1,4 V/EHS. Notamment les dépôts manifestent un comportement passif alors que le carbure de titane présente un pic de dissolution anodique. Cependant, l'importante dissolution observée à plus haut potentiel pour le carbure de titane est également mise en évidence pour les revêtements quelle que soit la température de dépôt. Cette dissolution transpassive débute vers 1,7 V/EHS et croît pour les dépôts avec la température de décomposition. La densité de courant anodique décroît pour le carbure de titane vers 2,75 V/EHS. La même variation est généralement notée pour les dépôts. Aux potentiels élevés, la principale différence entre les revêtements et le titane polycristallin réside dans l'absence de transpassivité de celui-ci.

La courbe de polarisation anodique du nitrure de titane est caractéristique d'un système passif comme celle des dépôts. Une augmentation de la densité de courant anodique est observée au-dessus de 1,2 V/EHS et se stabilise à partir de 1,6 V/EHS.

Dans les solutions acides chlorhydrique 6N, les courbes de polarisation anodique des dépôts sont identiques à celles obtenues dans les solutions sulfuriques. Ainsi, les dépôts réalisés par décomposition thermique de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ manifestent une grande résistance à la corrosion en milieux acides sulfurique et chlorhydrique. Toutefois, les revêtements souffrent d'une corrosion par piqûre en milieu chlorhydrique et bromhydrique. Cette corrosion par piqûre a été mise en évidence en milieu chlorhydrique pour des potentiels de l'ordre de 2 à 5 V/EHS alors que pour le titane massif, ce potentiel est de l'ordre de 10 V/EHS. En milieu bromhydrique, les valeurs des potentiels de piqûration sont plus faibles.

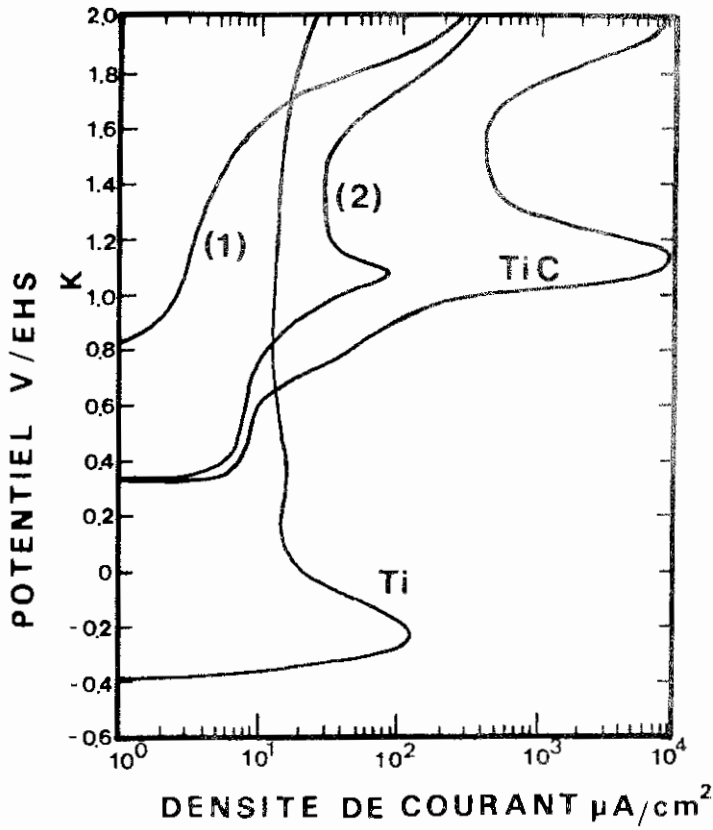


Figure 38.

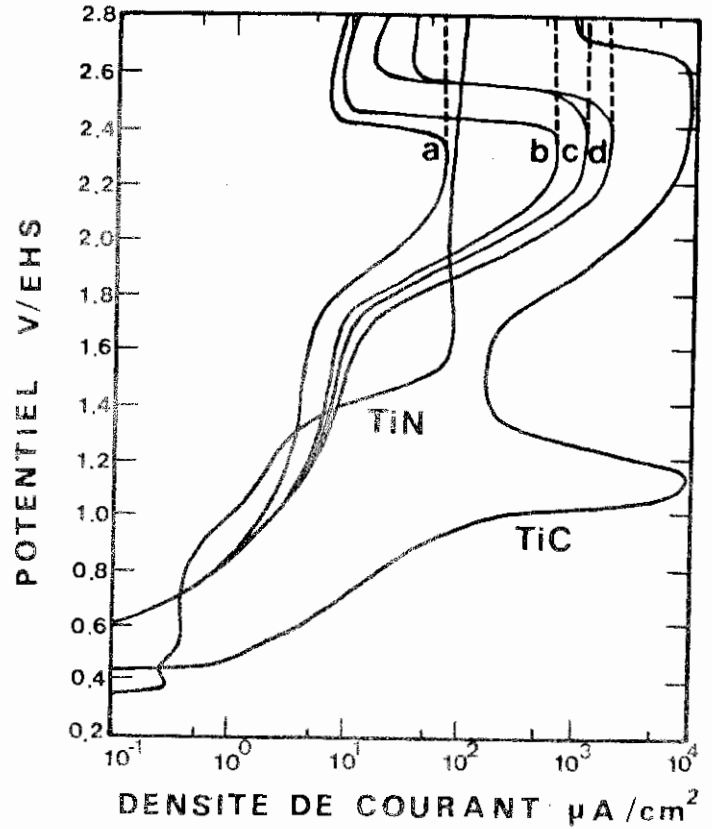


Figure 39.

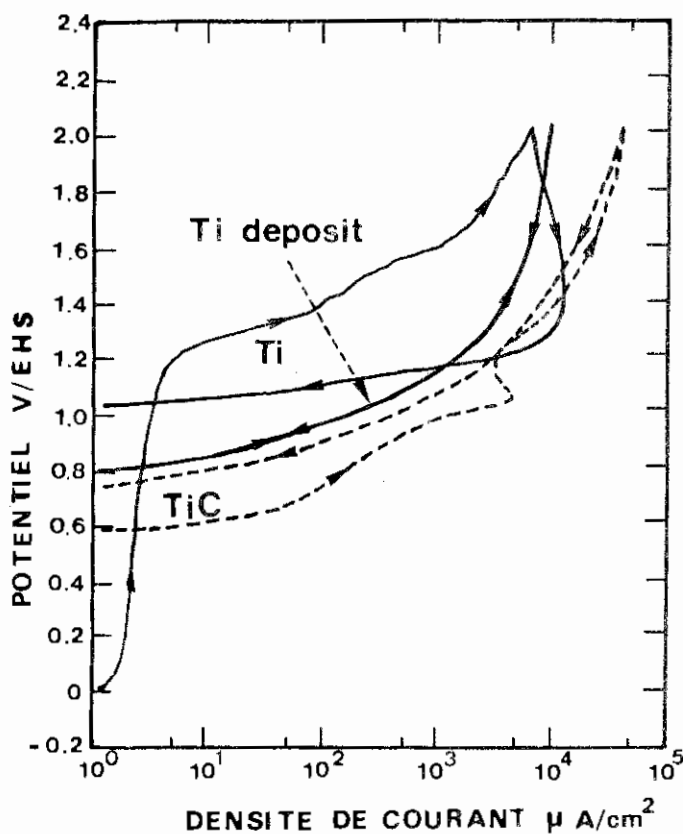


Figure 40.

Figure 38 : Courbe de polarisation anodique de TiC et des dépôts effectués sur substrat "Pyrex" à 480°C (courbe 1) et sur substrat silice à 550°C (courbe 2) en milieu sulfurique 5N désaéré à 22°C.

Figure 39 : Courbe de polarisation anodique de TiC, TiN et des dépôts obtenus à différentes températures (a) 400°C, (b) 440°C, (c) 480°C, (d) 520°C en milieu sulfurique 5N aéré à 22°C.

Figure 40 : Courbe cyclique de polarisation anodique de Ti, TiC et d'un dépôt (440°C) en milieu HBr 1N aéré à 22°C.

On observe en effet un potentiel de germination des piqûres de 0,8 V/EHS pour les revêtements alors que le titane massif dans le même milieu présente un potentiel de germination des piqûres voisin de 1 V/EHS. Le carbure de titane, tout comme le titane polycristallin et les dépôts peut se corroder par piqûre (figure 40) en milieu bromhydrique. Cependant, la repassivation observée au potentiel de germination des piqûres semble indiquer que la restauration du film passif est rapide. De plus, les dépôts préalablement passivés pendant 3 heures en milieu sulfurique 3N sont insensibles à la corrosion par piqûres même à un potentiel très élevé (> 2 V/EHS). En conséquence la corrosion par piqûres observée en milieu HBr 1N pour les dépôts est vraisemblablement liée à l'instabilité locale du film passif due à la présence d'éléments métalloïdiques dans le dépôt et à l'existence de défauts d'origine mécanique à la surface des dépôts. En effet, les piqûres en faible nombre et de taille relativement faible sont le plus souvent observées sur des rayures superficielles (figure 41) dont la présence est inhérente aux diverses manipulations des échantillons.

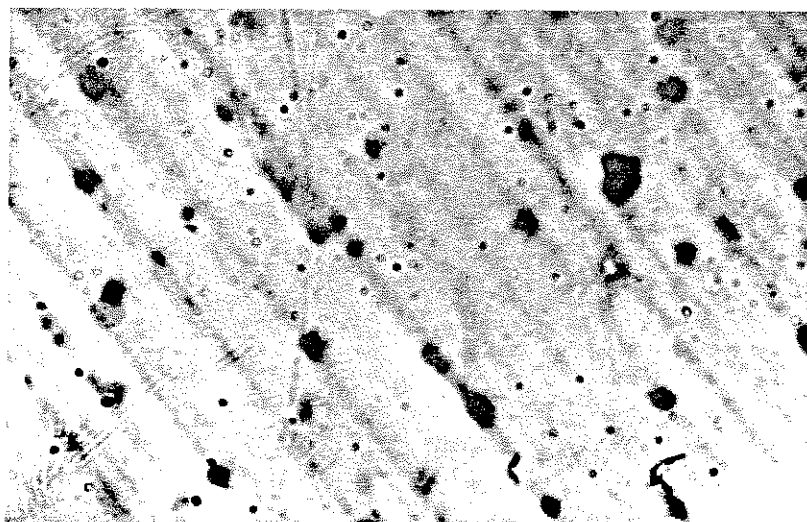


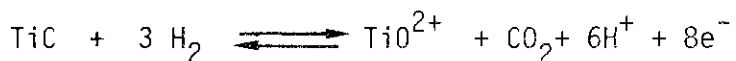
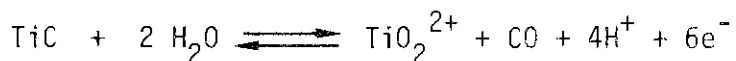
Figure 41 : Photographie mettant en évidence la formation des piqûres le long des rayures (x 150).

L'augmentation importante de la densité de courant anodique observée aux potentiels supérieurs au potentiel de germination des piqûres (figure 40) ne résulte pas du seul processus de dissolution lié à la corrosion par piqûres. En effet, la majeure part du courant correspond au fort dégagement de brome observé. L'ensemble de ces résultats expérimentaux montre que les dépôts présentent une bonne résistance à la corrosion, en dépit de leur sensibilité relativement faible à la corrosion par piqûre. Le titane polycristallin, comparativement, montre un large domaine de potentiel dans lequel les piqûres actives ne peuvent pas se repassiver.

V-1-2 Discussion

La valeur élevée du potentiel de corrosion (0,6 V/EHS) des dépôts en milieux acides sulfurique et chlorhydrique et qui indique que les revêtements sont spontanément passifs est à relier avec la couche d'oxyde développée à l'air à la surface des échantillons et mise en évidence par X.P.S. et S.I.M.S. La présence d'éléments comme le carbone et l'azote sous forme de composés organiques stabilisant l'état amorphe semble limiter l'activité électrochimique des dépôts en favorisant la passivité.

Les résultats expérimentaux concernant TiC sont en bon accord avec ceux obtenus par plusieurs auteurs. COWLING et HINTERMANN (66)(67)(68) ont étudié la dissolution de carbure de titane déposé en phase vapeur dans une solution d'acide sulfurique 2N. D'autre part, les travaux de MAZZA et al. (69) (70), KOLOTYRKIN et al. (71) et de PRAYER et STAEHLE (72-73) se rapportent au comportement électrochimique de plusieurs carbures dont TiC dans différents milieux acides. Selon ces auteurs, le pic anodique à 1,1 V/EHS résulte de la dissolution de carbure de titane d'après les réactions suivantes :



COWLING et HINTERMANN ont montré que le processus de dissolution met en jeu la formation intermédiaire d'ions Ti^{3+} qui s'oxydent immédiatement en Ti(IV) (68). La passivation de TiC est attribuée à la formation d'un film de

TiO₂ hydraté plus soluble que le film d'oxyde formé sur du titane polycristallin. L'augmentation de la densité de courant anodique aux potentiels supérieurs à 1,7 V/EHS est due à l'oxydation du film TiO₂, nH₂O en Ti(IV) sous forme de l'ion soluble TiO₂²⁺ que permet d'envisager le diagramme potentiel pH du titane (74). Ce phénomène de dissolution transpassive est également noté dans le comportement électrochimique de nos échantillons. Bien que l'on ne mette pas en évidence dans nos dépôts l'existence de liaisons titane-carbone du même type que celles observées dans le carbure de titane, on peut penser que la dissolution de la couche d'oxyde procède à la surface des échantillons selon le même processus que pour celle formée sur le carbure de titane. En effet, la couche d'oxyde développée à l'air ou en milieu sulfurique provient de la rupture de liaison titane-carbone et titane-azote, le carbone et l'azote appartenant à des composés organiques. La présence de ces molécules organiques dans la couche d'oxyde peut rendre celle-ci plus perméable et favoriser ainsi la pénétration et la réaction de molécules d'eau avec l'oxyde de titane sous l'effet du champ électrique imposé.

Le comportement transpassif des revêtements observé pour les hauts potentiels anodiques a été également mis en évidence pour des alliages amorphes (75-76) nickel-chrome-fer. Ces alliages sont très résistants à la corrosion, surtout à cause de la présence de chrome et d'une grande quantité de métalloïde (phosphore). L'état amorphe qui en résulte se traduit par l'absence de défauts cristallins qui ne peuvent agir comme site d'initiation pour la corrosion. Cependant, ces alliages amorphes ne souffrent pas de la corrosion par piqûres.

Dans le cas de nos dépôts, bien que l'on ait un état amorphe qui subsiste même après un recuit sous vide ($p \approx 1 \times 10^{-7}$ Torr) pendant 24 heures à 1000°C, quelques petites piqûres sont observées dans les milieux chlorhydrique et bromhydrique. Rappelons qu'une passivation poussée en milieu sulfurique empêche la croissance des piqûres. Ce comportement, plutôt différent de celui des alliages amorphes pourrait résulter de la présence dans les dépôts de produits de décomposition de $[Ti(bipy)_3]$ qui faciliteraient l'adsorption d'ions Cl⁻ et Br⁻ en surface et à l'intérieur des dépôts.

En conclusion, les dépôts ne souffrent pas de la corrosion en milieux sulfurique et chlorhydrique. A cet égard, leur comportement électrochimique est meilleur que celui du titane massif et du carbure de titane. Ce fait est en grande partie dû à la présence de composés organiques dans les dépôts qui stabilise l'état amorphe. Toutefois, une étude plus approfondie et notamment des

expériences X.P.S. sur les films traités en milieux chlorhydrique et bromhydrique permettraient de mieux appréhender les phénomènes de corrosion par piqûres signalés ci-dessus.

V-2 ACTIVITE CATALYTIQUE DES REVETEMENTS

Il est admis que la chimisorption joue un rôle important en catalyse. A cet égard, les métaux de transition qui possèdent des orbitales d vacantes engageront suivant le degré d'occupation de ces orbitales des liaisons de chimisorption de plus ou moins grande énergie. Le titane qui possède seulement deux électrons d aura tendance à former par chimisorption des composés stables qui recouvriront la surface du catalyseur, il y aura "empoisonnement" de celui-ci. Par contre ce phénomène s'atténue si on se déplace vers les éléments de la colonne VIII pour lesquels on observe par ailleurs une augmentation de l'activité catalytique. Les essais de catalyse tentés dans ce travail ne sont pas justifiés par la nature du métal incorporé dans les dépôts, mais en raison des théories nouvelles qui se développent autour des mécanismes d'hydrogénation des oléfines. En effet, dans un récent travail réalisé par QUEAU (65), celui-ci cite que les "études de THOMSON et al. (77) sur la chimisorption de l'éthylène marquée par ^{14}C , sur une série de métaux de transition du groupe VIII déposé sur alumine, leur permettent de constater que seule une très faible partie de cet éthylène marqué, préadsorbée sur la surface, peut en être éliminée par hydrogénation, échange avec de l'éthylène non marquée ou évacuation. De plus, c'est toujours la même fraction qui se trouve éliminée par chacun de ces procédés. La fraction qui au contraire n'est pas éliminée se trouverait sous forme "polymérique" mal définie... ERKELENS (79) suggère que ce polymère pourrait jouer un rôle important dans le transfert de l'hydrogène au cours de la réaction d'hydrogénation des oléfines... THOMSON et WEBB (80) font également jouer au polymère $\text{M C}_x \text{H}_y$ un rôle fondamental dans le mécanisme de l'hydrogénation des oléfines sur les métaux de transition".

Les études menées par S.I.M.S. et par X.P.S. font ressortir que des composés organiques faiblement hydrogénés sont inclus dans les dépôts. Ceci va dans le sens du modèle décrit par les auteurs précédemment cités. A cet effet,

il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement catalytique de nos dépôts en prenant comme réaction test l'hydrogénation du cyclohexène en cyclohexane.

V-2-1 Résultats expérimentaux

Les expériences d'hydrogénation du mélange cyclohexène (5 ml, 27×10^{-3} mole) -benzène (65 ml) ont été conduites dans un autoclave ayant une capacité de 500 cm³. Cet autoclave a été deux fois vidé et purgé à l'azote. L'introduction du matériau à tester est faite également sous courant d'azote puis deux nouvelles évacuations suivies de deux nouvelles purges à l'azote et enfin d'une évacuation, sont effectuées avant l'introduction du mélange cyclohexène + benzène. Ces deux composés ont été au préalable conservés sur tamis moléculaire et distillés sous azote avant utilisation. A ce moment là, l'autoclave est mis à chauffer dans un four jusqu'à la température de 100°C puis on rajoute l'hydrogène dont la pression est maintenue constante par une électrovanne pendant toute la durée de l'expérience.

V-2-1-1 Résultats des expériences d'hydrogénation à partir de la surface des dépôts :

Les résultats de l'hydrogénation du cyclohexène sont rassemblés dans le TABLEAU XXXVII.

Echantillon	400°C	440°C	480°C	520°C
Pression H ₂ en bars	6	9	9	9
Nombre de mole de cyclohexène transformée en cyclohexane	0	2×10^{-4}	0	4×10^{-4}

TABLEAU XXXVII : Nombre de mole de cyclohexène transformée en cyclohexane par hydrogénation pendant 1h30 mn (surface des échantillons).

Les taux de conversion du cyclohexène en cyclohexane ne sont pas particulièrement remarquables puisque sur la 270×10^{-4} mole engagée au début de l'expérience, seulement 2×10^{-4} mole est transformée par hydrogénation pour les dépôts respectivement préparés à 440°C et 520°C.

Les essais effectués sur l'échantillon 400°C ont conduit au décollage du dépôt de son substrat. Cette partie décollée a permis, par la suite, d'atteindre la conversion de 5×10^{-4} mole de cyclohexène en cyclohexane. Cette différence d'activité catalytique que l'on observe pour la surface de cet échantillon et sa partie décollée nous a poussés à étudier l'activité catalytique sur l'ensemble dépôt-substrat après broyage dans du benzène.

V-2-1-2 Résultats des expériences d'hydrogénation à partir de l'ensemble dépôt-substrat broyé :

Seuls les échantillons préparés à 400°C et 440°C ont donné des résultats positifs. Sous une pression d'hydrogène de 9 bars et 1h30 mn de réaction, la transformation de 5×10^{-4} mole et 10×10^{-4} mole de cyclohexène a été respectivement réalisée. Les autres dépôts n'ont pas permis de mettre en évidence un quelconque phénomène d'hydrogénation.

V-2-2 Discussion des résultats

Les mauvais rendements de l'hydrogénation du cyclohexène en cyclohexane montrent que l'activité catalytique des revêtements n'est pas très bonne. Toutefois, les résultats positifs obtenus à partir de la surface des échantillons préparés à 440°C et 520°C pourraient confirmer l'hypothèse selon laquelle les polymères de surface peuvent jouer un rôle dans la catalyse. Ce rôle serait cependant amoindri car l'oxydation que nous observons à la surface serait responsable de la désorption des formes polymériques mises en évidence par spectrométrie de masse. Ceci semble confirmé par le fait que l'échantillon 400°C qui a une oxydation importante en surface (voir spectres X.P.S.) a une activité nulle.

Les expériences d'hydrogénation effectuées à partir de l'ensemble dépôt-substrat dont le broyage a été effectué à l'abri de l'air pour éviter les

phénomènes d'oxydation et mettre ainsi en évidence la tranche des dépôts font ressortir que seuls les substrats préparés aux plus basses températures (400 et 440°C) ont une certaine activité catalytique. Ceci est compatible avec les conditions expérimentales de préparation des dépôts. En effet, il est possible que les revêtements obtenus à 480 et 520°C possèdent moins de composés organiques sous forme polymérique en leur sein que les composés préparés à plus basse température. L'adsorption dissociative étant plus importante dans le premier cas que dans le second.

En conclusion de ces expériences préliminaires, nous pouvons dire que l'activité catalytique des dépôts testés est médiocre, le turn over estimé étant, dans le meilleur des cas, inférieur à 25 pour 1h30 de réaction. La faible activité catalytique de nos dépôts semblerait en accord avec l'hypothèse de THOMSON et WEBB. Toutefois, il est prématuré, dans notre cas et à partir d'une seule expérience de catalyse, d'attribuer un rôle primordial aux composés organiques faiblement hydrogénés.

V-3 ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES REVETEMENTS

Comme nous l'avons déjà signalé, le matériau préparé par décomposition thermique de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ est amorphe et conserve cette propriété même après un recuit sous vide à 1000°C pendant 24 heures. Ils présentent un éclat métallique et sont conducteurs de l'électricité. Une étude de leur conductivité électrique en fonction de la température a donc été entreprise sur les quatre dépôts cités précédemment, c'est-à-dire 400, 440, 480 et 520°C.

V-3-1 Expérimentations

Les mesures de la conductivité électrique des revêtements ont été effectués comme pour les expériences précédentes sur la partie centrale des substrats de verre "Pyrex" qui représente le dépôt effectué à la véritable température de consigne. Les échantillons prélevés sur ces plaques ont une dimension de 0,5 cm x 0,5 cm. Les contacts électriques ont été réalisés par l'intermédiaire de fils aluminium soudés aux dépôts par une micro-soudure aux ultra-sons.

Les mesures de la résistivité en fonction de la température ont été faites de 77 K (température de l'azote liquide) à 350 K et sous vide pour éviter les influences extérieures telles que la condensation d'eau à froid ou l'oxydation des échantillons à chaud. Parallèlement, dans la même manipulation, la tension de Hall est mesurée sous champ magnétique. Les mesures des épaisseurs des dépôts au microscope électronique à balayage sur des coupes franches des échantillons se sont avérées négatives. Pour cette raison, elles ont été effectuées après réaction d'une marche par décapage ionique avec des ions Ar^+ (5 keV). La formation de cette marche est suivie par spectrométrie de masse de l'ion secondaire Ti^+ émis. Dès que la présence de cet ion n'est plus détectée, le bombardement ionique est arrêté. Les mesures des épaisseurs des films ont été effectuée au "Tallystep" et les résultats sont rassemblés dans le TABLEAU XXXVIII.

Echantillon	400°C	440°C	480°C	520°C
Epaisseur en Å	2200 ± 100	5300 ± 100	3200 ± 100	5800 ± 100

TABLEAU XXXVIII : Epaisseur des divers échantillons.

V-3-2 Résultats

Les courbes représentant la variation de la résistivité en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$) sont représentées figure 42. La mobilité des porteurs déduite de la mesure de l'effet Hall est trop faible pour être mesurée pour tous les échantillons de la température de l'azote liquide à la température ambiante.

V-3-3 Discussion

Comme on peut le voir sur les courbes représentées figure 42, la résistivité des revêtements décroît quand la température augmente et ceci d'une manière non linéaire. Notre matériau possède donc un coefficient de tem-

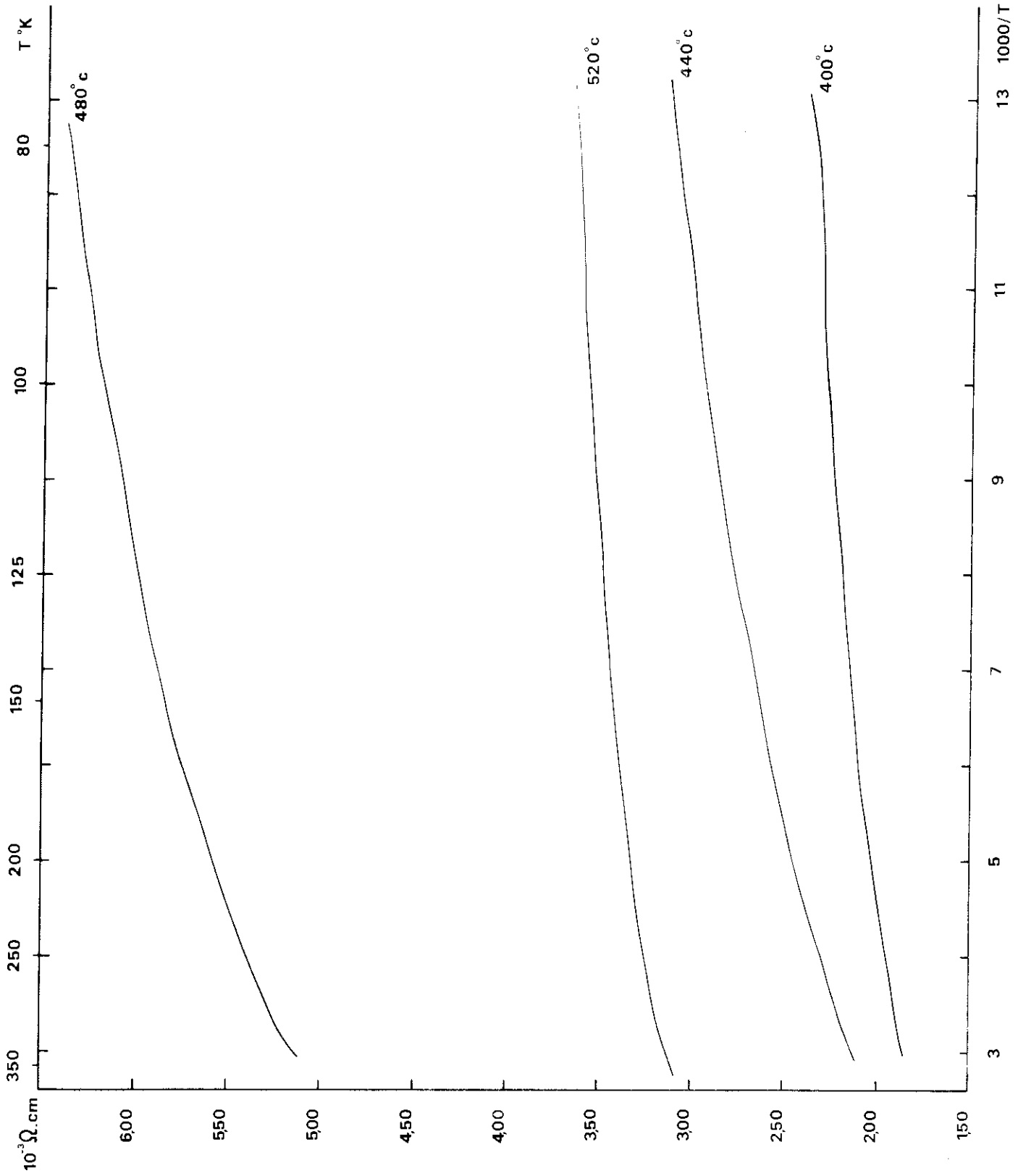


Figure 42: Courbes représentant la variation de la résistivité des dépôts préparés à 400°C , 440°C , 480°C et 520°C en fonction de la température.

pérature négatif. La valeur de la résistivité des dépôts varie d'un échantillon à l'autre. A titre d'exemple nous donnons la valeur de la résistivité à 273 K pour chaque dépôt dans le TABLEAU XXXIX.

Echantillon	400°C	440°C	480°C	520°C
Réactivité $\Omega \times \text{cm} \times 10^{-3}$	19,3	24,0	52,9	32,4

TABLEAU XXXIX : Résistivité des revêtements à 273 K.

Les différences observées dans les valeurs de la résistivité des revêtements sont certainement dues à l'état d'oxydation aussi bien à la surface de l'échantillon qu'en son sein. En effet, si l'on effectue un deuxième cycle de mesures entre 20°C et 200°C sur un échantillon ayant déjà subi un chauffage identique à l'air lors d'un premier cycle de mesures, nous n'obtenons pas les mêmes valeurs en résistivité. Les courbes obtenues sont identiques (figure 43) mais décallées l'une par rapport à l'autre, la courbe provenant du 2ème cycle de mesures étant située vers de plus hautes valeurs en résistivité. Ce fait expérimental semble bien prouver que la forme oxydée du titane mise en évidence par X.P.S. et S.I.M.S. participe à l'augmentation de la valeur de la résistivité des dépôts. La conductivité est de type métallique, la mobilité des porteurs étant nulle.

D'une manière générale, les métaux de transition amorphes tels que le fer et le chrome (81) sous forme de films minces et des alliages, dont l'état amorphe est stabilisé par des impuretés comme le phosphore (Ni-Pt-P) (82) ou des atomes ayant des rayons atomiques plus gros (Au-Cu) (83) sont caractérisés comme nos revêtements par un coefficient de température négatif. Cependant, ces matériaux montrent une chute brusque dans la valeur de la résistivité à la température de cristallisation. Pour les métaux purs comme le fer et le chrome, cette transition est située vers 50 K alors que pour les alliages amorphes comme Au-Cu on remarque ce fait vers 400 K. Le nickel par contre ne présente pas ce

brusque changement dans la résistivité bien qu'il possède un coefficient de température négatif. Ceci est interprété par WRIGHT (81) en considérant que le film de nickel obtenu n'est pas amorphe mais fortement désordonné. Dans notre cas, cette chute de la résistivité n'est également pas observée. On peut donc penser que le matériau préparé par décomposition thermique de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ est également fortement désordonné. Ce désordre va dans le sens des mécanismes de décomposition proposés précédemment. En effet, il est certain que l'adsorption par les atomes de titane de 2,2'-bipyridine dissociée ou non, inhibe par sa forme et sa taille la migration des nouvelles molécules de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ adsorbées avant leur décomposition et empêche la construction d'un réseau plus ou moins ordonné. Au chauffage, ce n'est pas une réorganisation qui conduirait à l'apparition d'un ordre que l'on doit espérer, mais vraisemblablement à une perte d'hydrogène et à la formation de liaisons Ti-C évoluant en carbure de titane à haute température. Ceci semble par ailleurs confirmé par le fait que SUGIYAMA et al. (16) obtiennent par décomposition thermique de $[\text{Ti}(\text{N Me}_2)_4]$ et $[\text{Ti}(\text{N Et}_2)_4]$ à une température voisine de 400°C du nitrure de titane cristallisé ; dans ce cas, les molécules organiques formées sont très volatiles et ne doivent pas rester adsorbées à la surface du matériau.

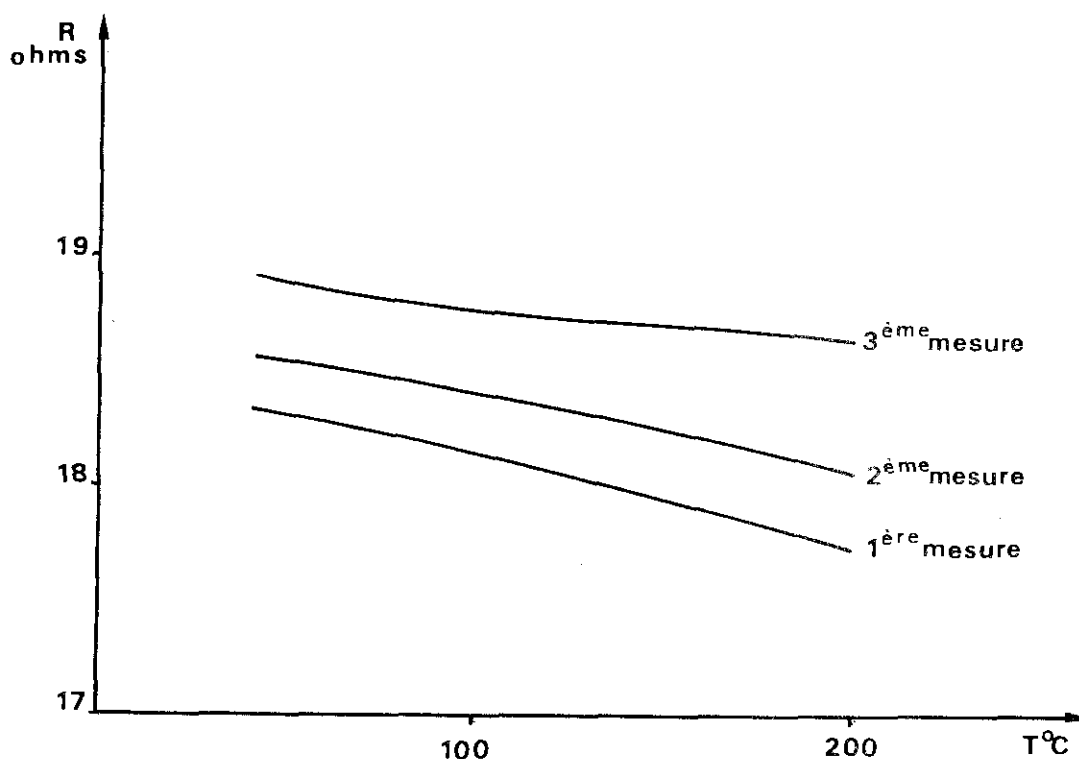


FIGURE 43 : Variation de la résistance (ohms) d'un revêtement préparé à 440°C ayant subi trois cycles de chauffe de $t = 20^\circ\text{C}$ à $t = 200^\circ\text{C}$ à l'air.

En conclusion, nous pouvons dire que le matériau préparé par décomposition thermique de $\text{Ti}(\text{bipy})_3$ possède un coefficient de température négatif plutôt dû à une structure fortement désordonnée plutôt qu'à un état amorphe.

C O N C L U S I O N

Au cours de ce présent travail nous avons mis au point la préparation de films minces par dépôt chimique à partir de la phase vapeur du composé de coordination tris(2,2'-bipyridine)titane. Les divers appareillages expérimentaux testés montrent que pour des températures de décomposition inférieures à 550°C et une pression de l'ordre de 1×10^{-5} Torr, les dépôts ne sont pas cristallisés. La composition chimique de ces derniers (Ti, C, N, H) et les spectres d'absorption dans l'infrarouge qui mettent en évidence l'existence de vibration d'élongation C-H de faible intensité montrent que des composés organiques faiblement hydrogénés sont inclus dans les dépôts. Ceci est en outre confirmé par les spectres de masse des phases gazeuses désorbées à partir de la surface et du coeur des échantillons.

Les études des spectres de masse des ions secondaires (S.I.M.S.) et des spectres des photoélectrons induits par rayonnement X (X.P.S.) mettent en évidence l'existence de liaisons entre les atomes de titane et les éléments métalloïdiques présents dans le dépôt :

- Des liaisons titane-carbone dues à la présence d'une faible quantité de carbure de titane et des liaisons titane-carbone, ce dernier provenant de restes organiques.
- Des liaisons titane-azote dues à la présence de nitrure de titane et des liaisons titane-azote, ce dernier provenant comme pour le carbone de restes organiques.
- Des liaisons titane-oxygène dues à une oxydation des dépôts à l'air ou durant l'expérience de décomposition.

Etant donné la réactivité chimique du titane, l'interprétation de ces résultats expérimentaux par une adsorption dissociative de la molécule de 2,2'-bipyridine est proposée et nous permet d'avancer un mécanisme de décomposition thermique de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$.

Les résidus organiques présents dans le dépôt sont responsables du désordre structural mis en évidence par les mesures de conductivité électrique. Ce désordre se rapprochant de l'état amorphe permet également d'expliquer la résistance des dépôts à la corrosion dans divers milieux acides tels que l'acide chlorhydrique et sulfurique.

En résumé, nous pouvons dire que nous avons préparé un nouveau type de matériau et nous pouvons faire un certain nombre de remarques. La présence de résidus organiques de tailles et de formes variables dans les dépôts rejoint la technique de fabrication de matériaux amorphes par co-déposition de deux espèces atomiques présentant des rayons atomiques différents et dans lesquels la migration des atomes est inhibée. Dans notre cas, le rôle d'"inhibiteur" est joué par des groupements organiques dont il n'a pas été possible de déterminer la nature exacte, ceux-ci étant sans doute de plusieurs types et présentant des interactions diverses avec les atomes de titane.

Le fait de ne pas pouvoir éliminer ces groupements nous laisse penser qu'il est inversement possible d'inclure dans le dépôt d'un élément métallique donné des espèces organiques qui stabiliseront un état amorphe ou très désordonné. Il nous paraît intéressant d'essayer de réaliser des dépôts de matériaux de ce type en co-déposant à basse température une espèce organique bien définie et un élément métallique ne donnant pas d'adsorption dissociative comme dans le cas du titane.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - L. MOND, J. Chem. Soc. 14 (1895), 945.
- 2 - A.E. VAN ARKEL et J.H. DE BOER, Z. Anorg. Allgem. Chem., 148 (1925), 345.
- 3 - I. TOSHIKARU, K. YOSSUO et Y. YOSHIO, Japan 7231, 535 (Cl. C23c, C22b), 14 Aug. 1972.
- 4 - H.E. HINTERMANN, H. GASS et J.N. LINDSTRÖM, Proc. 3rd Int. Conf. Chem. Vapor Deposition, A.N.S., (1972), 352.
- 5 - R.F. BUNSHAH, Ger. Offen. 2, 330, 545 (Cl 23c), 03 Jan. 1974.
- 6 - P. GALMICHE, Aéronaut. et Astronaut., 41 (1973), 33.
- 7 - J.Y. CARADEC, J.L. PHILLIPART, B. WEBER et A. CASSUTO, Surface Science, 54 (1976), 593.
- 8 - J. BLOEM, Solid State Chemistry European Meeting 22-24 Février 1978, Strasbourg.
- 9 - H. SCHÄFER, J. Crystal Growth, 31 (1975), 31.
- 10 - H.M. MANASEVIT, Appl. Phys. Letters, 12 (1968), 1566.
- 11 - H.M. MANASEVIT, J. Crystal Growth, 22 (1974), 125.
- 12 - A. ZAOUK, A. LEBUGLE et G. CONSTANT, J. Crystal Growth, 46 (1979), 415.
- 13 - A. ZAOUK, Thèse de Spécialité, Toulouse (1978).
- 14 - H. MUTOH, Y. MIZOKAMI, H. MATSUI, S. HAGIWARA et M. INO, J. Electrochem. Soc., 122 (1975), 987.
- 15 - J. SPITZ et J.C. VIGUIE, Brevet Fr. N° 70.38.371.
- 16 - K. SUGIYAMA, S. PAC, Y. TAKAHASHI et S. MOTOJIMA, J. Electrochem. Soc., 122 (1975), 1545.
- 17 - J.M. WOOD et W. FREY, Proc. Conf. C.V.D. Refractory Metals, Alloys and Compounds. Gatlinburg, Tennessee 12-14 Sept. 1967.
- 18 - E. SIRTIL, Ger. Patent 1900119 et U.S. Patent 36,19,288, (1970).
- 19 - M.J. RAND, J. Electrochem. Soc., 120 (1973), 686 et 122 (1975), 811.
- 20 - N.G. ANANTHA, Y.Y. DOO, D.K. SETO et G. PECENTO, Proc. 2nd Conf. C.V.D. (1970) Los Angeles.

- 21 - H.J. HOMER, U.S. Patent, 2,887,406 et Ger. Patent 1117964.
- 22 - H.M. BRINTZINGER et J.E. BERCAW, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970), 6182 et 93 (1971), 2045.
- 23 - M.T. ANTHONY, M.L.H. GREEN et D. YOUNG, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1975), 1419.
- 24 - R. BUSBY, W. KLOTZBÜCHER et G.A. OZIN, Inorg. Chem., 16 (1977), 822.
- 25 - S. HERZOG et R. TAUBE, Z. Anorg. Allgem. Chem., 306 (1960), 159.
- 26 - S. HERZOG et R. TAUBE, Z. Chem., 2 (1962), 208.
- 27 - G. ALBRECHT, Z. Chem., 3 (1963), 182.
- 28 - E. KÖNIG et S. HERZOG, J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970), 613.
- 29 - M.A. KUCK et G. URRY, J. Am. Chem. Soc., 5 (1966), 426.
- 30 - P. POUVREAU, Diplôme de Docteur Ingénieur, Toulouse, 1978.
- 31 - S. HERZOG et F. KREBBS, Naturwissenschaften, 50 (1963), 330.
- 32 - S. HERZOG, G. BYHAN et P. WULFERT, Z. Chem., 1 (1961), 370.
- 33 - S. HERZOG et W. SCHÖN, Z. Anorg. Allgem. Chem., 297 (1958), 323.
- 34 - S. HERZOG et H. ZÜHLKE, Z. Naturforsch., 15b (1960), 466.
- 35 - S. HERZOG et E. KUBETSCHEK, Z. Naturforsch., 18b (1963), 162.
- 36 - S. HERZOG et K. GUSTAV, Z. Anorg. Allgem. Chem., 346 (1966), 162.
- 37 - I.B. JOHNS, E.A. Mc ELHILL et J.O. SMITH, J. Chem. Eng. Data, 7 (1962), 277.
- 38 - I.B. JOHNS, E.A. Mc ELHILL et J.O. SMITH, J. et E. C. Prod. Research Develop., 1 (1962), 2.
- 39 - A. CORNU et R. MASSOT, Index de Spectres de Masse (1966), P.U.F.
- 40 - L. RAMQVIST, K. HAMRIN, G. JOHANSSON, A. FAHLMAN et K. NORDLING, J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969), 1835.
- 41 - G. SLODZIAN, A. Phys. franç., 13 (1964), 9.
- 42 - J.P. EBERHART, Méthodes physiques d'études des minéraux et des matériaux solides (1976) Edit. Doin.
- 43 - J.M. MORABITO et R.K. LEWIS, Analyt. Chem., 45 (6), (1973), 869.

- 44 - P. JOYES, Radiation Effects, 19 (1973), 235.
- 45 - Handbook of Chemistry and Physics, 54th Edition (1973-1974).
- 46 - M. LELEYTER et P. JOYES, Radiation Effects, 18 (1973), 105.
- 47 - C.N. SAYERS et N.R. ARMSTRONG, Surface Science, 77 (1978), 301.
- 48 - M. MURATA, K. WAKINO et S. IKEDA, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 6 (1975), 459.
- 49 - L.I. JOHANSSON, A.L. HAGSTRÖM, B.E. JACOBSON et S.B.M. HAGSTRÖM, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 10 (1977), 259.
- 50 - S. ANDERSON et C. NYBERG, Surface Science, 52 (1975), 489.
- 51 - F. HONDA et K. HIROKAWA, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 10 (1977), 125.
- 52 - T.A. CARLSON, Photoelectron and Auger Spectroscopy, Plenum Press, New-York-London (1975).
- 53 - F. HONDA et K. HIROKAWA, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 12 (1977), 313.
- 54 - F. HONDA et K. HIROKAWA, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8 (1976), 199.
- 55 - B.J. LINDBERG, K. HAMRIN, G. JOHANSSON, U. GELIUS, A. FAHLMAN, C. NORDLING et K. SIEGBAHN, Physica Scripta, 1 (1970), 286.
- 56 - G. MALMSTEN, Ö. NILSSON, I. THOREN et J.E. BERGMARK, Physica Scripta, 1, (1970), 37.
- 57 - G. JOHANSSON, J. HEDMAN, A. BERNDTSSON, M. KASSON et R. NILSSON, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 2 (1973), 295.
- 58 - J. RIGA, J.J. PIREAUX, R. CAUDANO et J.J. VERBIST, Physica Scripta, 16 (1977), 346.
- 59 - K. HAMRIN, G. JOHANSSON, U. GELIUS, C. NORDLING et K. SIEGBAHN, Physica Scripta, 1 (1970), 55.
- 60 - S. HAGSTRÖM et S.E. KARLSSON, Ark. Fys., 26 (1964), 451.
- 61 - K. HIROKAWA, F. HONDA et M. OKU, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 6 (1975), 333.

- 62 - T.H. LEE et J. WAYNE RABALAIS, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 11 (1977), 123.
- 63 - F.C. EVERSTEYN, P.J.W. SEVERIN, C.H.J. BREKEL v.d. et H.L. PEEK, J. Electrochem. Soc., 117, 7, (1970), 925.
- 64 - T. FLEISCH, G.L. OTT, W.N. DELGASS et N. WINOGRAD, Surface Science, 81 (1979), 1.
- 65 - R. QUEAU, Thèse d'Etat, Toulouse (1978).
- 66 - R.D. COWLING et H.E. HINTERMANN, J. Electrochem. Soc., 117 (1970), 1447.
- 67 - H.E. HINTERMANN et R.D. COWLING, Proc. 3rd Int. Conf. Chem. Vapor Deposition, A.N.S. (1972), 404.
- 68 - R.D. COWLING et H.E. HINTERMANN, J. Electrochem. Soc., 118 (1971), 1912.
- 69 - F. MAZZA et S. TRASATTI, J. Electrochem. Soc., 110 (1963), 847.
- 70 - G. BIANCHI, F. MAZZA et S. TRASATTI, Z. Phys. Chem., 226 (1964), 40.
- 71 - Ya. M. KOLOTYRKIN, V.M. KNYAZHEVA, N.S. NEIMAN et V.P. PANCHESHNAYA, Proc. 5th Int. Cong. Met. Corrosion, Tokyo (1972), 232.
- 72 - J.H. PRAYER et R.W. STAEHLE, Proc. Eng. on Localized Corrosion, NACE 3, Houston, Tx, U.S.A. (1971), 482.
- 73 - J.H. PRAYER et R.W. STAEHLE, Corrosion, 31 (1975), 30.
- 74 - M. POURBAIX, Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars Eds, Paris (1968).
- 75 - M. NAKA, K. HASHIMOTO et T. MASUMOTO, Corrosion, 32 (1976), 146.
- 76 - T.M. DEVINE, J. Electrochem. Soc., 124 (1977), 38.
- 77 - S.J. THOMSON et L. WISHDALE, Trans. Faraday Soc., 58 (1962), 1170.
- 78 - D. CORMACK, S.J. THOMSON et G. WEBB, J. Catal., 5 (1966), 224.
- 79 - J. ERKELENS, J. Catal., 37 (1975), 332.
- 80 - S.J. THOMSON et G. WEBB, J. C. S. Chem. Comm., (1976), 526.
- 81 - P.K. LEUNG et J.G. WRIGHT, Phil. Mag., 30 (1974), 995.
- 82 - A.K. SHINA, Phys. Rev. B1 (1970), 4541.
- 83 - T. MIZOGUCHI et T. KUDO, A.I.P. Conf. Proc., 29 (1976), 167.

S O M M A I R E

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE ET ÉTUDES DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DU COMPOSÉ TRIS(2,2'-BIPYRIDINE) TITANE	11
I-1 Généralités	12
I-2 Synthèse de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$	13
I-2-1 Conditions opératoires	13
I-2-2 Origine et pureté des produits de départ utilisés ..	13
I-2-3 Les différentes étapes de la synthèse	15
I-2 Analyse et propriétés du produit obtenu	17
I-3-1 Analyse et propriétés du produit brut	17
I-3-2 Purification de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ et analyses	18
I-3-3 Spectre de masse de $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$	18
CHAPITRE II : ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE LA 2,2'-BIPYRIDINE	24
II-1 Description de l'appareillage et des techniques d'analyse	25
II-1-1 Système de décomposition et de piégeage	27
II-1-2 Ensemble de pompage	27
II-1-3 Systèmes d'analyse	29

II-2 Déroulement d'une expérience de décomposition de la 2,2'-bipyridine et analyse des gaz de décomposition	29
II-2-1 Déroulement d'une expérience de décomposition	29
II-2-2 Analyse directe du flux gazeux	30
II-2-3 Analyse de la phase gazeuse après concentration par piégeage	33
 CHAPITRE III : ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE $\left[\text{Ti}(\text{BIPY})_3 \right]$.	43
III-1 Généralités sur les dépôts chimiques à partir de la phase vapeur	44
III-2 Les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour les expériences de décomposition de $\left[\text{Ti}(\text{bipy})_3 \right]$	46
III-2-1 Premier dispositif expérimental	46
III-2-2 Deuxième et troisième dispositifs expérimentaux ..	48
III-2-3 Substrats utilisés et préparation	50
III-3 Déroulement des expériences de décomposition suivant le dispositif expérimental utilisé	51
III-3-1 Expérience de décomposition dans le premier dispositif expérimental	51
III-3-2 Expérience de décomposition dans les deuxième (dispositif vertical) et troisième (dispositif horizontal) dispositifs expérimentaux .	52
III-4 Premières études des dépôts	52
III-4-1 Etude des dépôts obtenus dans le 1er type d'appareillage	55
III-4-2 Etude des dépôts obtenus dans le "dispositif vertical"	58
III-4-3 Etude des dépôts obtenus dans le "dispositif horizontal"	64
III-5 Conclusion de ces études préliminaires	70

CHAPITRE IV : ETUDE DES DEPOTS PAR EMISSION IONIQUE SECONDAIRE ET PAR SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS-X	72
IV-1 Etude par spectrométrie de masse des ions secondaires (S.I.M.S.)	73
IV-1-1 Spectres de masse des ions secondaires des composés de référence	74
IV-1-2 Spectres de masse des ions secondaires des revêtements obtenus par dépôt chimique à partir de la phase vapeur de $[Ti(bipy)_3]$	82
IV-2 Etude par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons-X (X.P.S.)	95
IV-2-1 Spectres X.P.S. des échantillons de référence	96
IV-2-2 Spectres X.P.S. des dépôts	102
IV-2-3 Conclusion	123
IV-3 Discussion des résultats du S.I.M.S. et du X.P.S	125
IV-4 Conclusion	131
CHAPITRE V : ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DES DEPOTS	134
V-1 Etude de la résistance à la corrosion	135
V-1-1 Résultats obtenus	135
V-1-2 Discussion	139
V-2 Activité catalytique des revêtements	141
V-2-1 Résultats expérimentaux	142
V-2-2 Discussion des résultats expérimentaux	143

V-3 Etude de la conductivité électrique des revêtements	144
V-3-1 Expérimentations	144
V-3-2 Résultats	145
V-3-3 Discussion	145
CONCLUSION	150
BIBLIOGRAPHIE	153

D E C I S I O N

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Toulouse

VU les dispositions de l'article 9 de l'arrêté du 16 avril 1974
sur le Doctorat d'Etat ;

VU les rapports de M. DABOSI , Professeur à l'I.N.P.T.

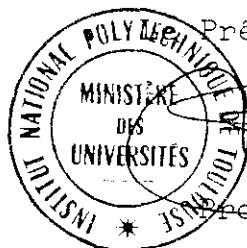
M. CONSTANT , Professeur à l'I.N.P.T.

M. EHRHARDT , Chargé de Recherches à Nancy.

AUTORISE M. MORANCHO Roland

à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade
de DOCTEUR D'ETAT.

A Toulouse, le 6 juin 1980



Président de l'I.N.P.T.

Professeur G. MONTEL